THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR L'OBTENTION

DU GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel BOYER

1972

Sujet de la thèse: CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ISOPOLYTUNGSTATES ET DE LEURS PRODUITS DE REDUCTION

Soutenue le 20 OCT. 1972 **devant la commission d'examen :**

MM. SOUCHAY Président

CHARLOT

GALLAIS examinateurs

VIOVY

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR L'OBTENTION

DU GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel BOYER

Sujet de la thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ISOPOLYTUNGSTATES ET DE LEURS PRODUITS DE REDUCTION

Soutenue le **devant la commission d'examen :**

MM. SOUCHAY Président

CHARLOT

GALLAIS examinateurs

VIOVY

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au laboratoire des Polyanions et Polycations inorganiques (associé au CNRS n° 146) dirigé par Monsieur le Professeur SOUCHAY.

Je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour sa constante disponibilité et l'aide inestimable qu'il m'a apportée au cours des nombreuses discussions que nous avons eues durant la préparation de cette thèse.

Je suis très honoré de la présence dans mon jury de Monsieur le Professeur CHARLOT, membre de l'Académie des Sciences, et de Monsieur le Professeur GALLAIS, Directeur du CNRS, membre correspondant de l'Académie des Sciences ; qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de mes remerciements pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur Roger VIOVY, sous-Directeur de laboratoire à l'Ecole Normale Supérieure de Saint-Cloud, qui m'a stimulé par ses conseils amicaux depuis mon entrée dans cette Ecole.

Je remercie enfin sincèrement tous mes camarades du laboratoire pour le climat de coopération amicale dans lequel nous travaillons.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550025_0005

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
METHODES D'ETUDES	6
CHAPITRE I : PROPRIETES DES ISOPOLYTUNGSTATES A L'ETAT NON REDUIT	11
A) Préparation des polytungstates	11
1) Paratungstate A	11
2) Paratungstate B	12
3) Sel de K du Ψ métatungstate	12
4) Sel de K du polytungstate Y	13
5) Polytungstate X	14
6) Métatungstate	15
7) Préparations des acides	16
B) Analyse des espèces	16
1) Analyse quantitative	17
2) Action de la soude	17
3) Mesures des masses molaires des isopolytungstates	19
4) Comparaison avec les méthodes électrochimiques	24
5) Transformations $\Psi \longrightarrow$ Y et Y $\longrightarrow \Psi$	27
6) Formules des isopolytungstates	33
7) Relations entre les différents isopolytungstates	33
CHAPITRE II : PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES PARATUNGSTATES	35
CHAPITRE III : PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DE L'ION Ψ METATUNGSTIQUE	39
Introduction	39
A) Influence des différents paramètres de l'équation d'Ilkovic sur la hauteur des vagues A et B	39
B) Premier stade de réduction de Ψ	43

1) Polarographie à variation linéaire de potentiel de Ψ_o 43
2) Réduction à potentiel contrôlé 46
3) Caractères des vagues anodiques en polarographie classique 46
4) Polarographie à variation linéaire de potentiel du dérivé réduit 48
5) Etude spectrophotométrique du dérivé réduit 49
6) Stabilité des dérivés réduits à 2 e^- de Ψ 50

C) Réduction au-delà de 2 e^- 53

1) Polarographie à variation linéaire de potentiel 53
2) Réduction électrolytique 54

D) Réduction au-delà de 4 e^- 55

1) Propriétés des vagues C et D 56
2) Mécanisme de formation de Ψ_{VI}, et Ψ_{VIII}, 57

E) Réduction au-delà de 8 e^- 58

F) Réduction au-delà de 18 e^- 59

Conclusion 59

CHAPITRE IV : Propriétés du Polytungstate Y 61

A) Premiers stades de réduction de Y 62

1) Polarographie à variation linéaire de potentiel de Y 62
2) Réduction à potentiel contrôlé 63
3) Stabilité des composés Y_I et Y_{II} 64

B) Réduction au-delà de 2 e^- 65

C) Réduction au-delà de 14 e^- 67

Conclusion 69

CHAPITRE V : Propriétés électrochimiques du polytungstate X 70

Introduction 70

A) Premiers stades de réduction de X 70

1) Polarographie à variation linéaire de potentiel 70
2) Réduction à potentiel contrôlé 71
3) Mise en évidence de X_I 73
4) Composés X_{III} et X_{IV} 75
5) Domaines de stabilité des composés X_0, X_I, X_{II}, X_{III} et X_{IV} 75

B) Réduction au-delà de 4 e^- 77

1) Système X_{VI} - X_{VIII} 77
2) Mise en évidence de X_{VII} 78

C) Réduction au-delà de 8 e^- 79

E) Réduction au-delà de 14 e^- 81

Conclusion 83

CONCLUSION GENERALE 84

BIBLIOGRAPHIE 87

Le contenu de cette thèse a fait l'objet des publications suivantes :

- C.R. Ac. Sc. PARIS t 268 (479-482) 1969

- C.R. Ac. Sc. PARIS t 268 (2073-2076) 1969

- Revue de Chimie minérale t 8 (591-604) 1971

- Coll. Czech. Chem. Comm. Vol 36 (740-756) 1971

- J. Electroanal. Chem. vol 31 (441-450) 1971

- C.R. Ac. Sc. PARIS t 274 (778-781) 1972

- J. Electroanal. Chem. Vol 38 (169-183) 1972

INTRODUCTION

L'acidification par un acide fort de l'ion tungstate WO_4^{--} devrait conduire, en absence de réactions secondaires, aux deux espèces $H\,WO_4^-$ et $H_2\,WO_4$. L'utilisation de méthodes d'étude des réactions rapides (méthode du flux continu) a permis de mettre en évidence ces deux formes acides et de mesurer leur pK : 3,5 et 4,6 (1-2). Cependant, après 10 ms environ en milieu $NaClO_4$ 0,1 M une condensation apparaît, conduisant à un polyanion suivant la relation générale :

$$n\,WO_4^{--} + pH^+ \rightleftharpoons \text{polytungstate} + \text{eau} \quad \text{soit}$$

$$n\,WO_4^{--} + pH^+ \rightleftharpoons H_x\,W_n\,O_{(4n-\frac{p-x}{2})}^{(2n-p)^-} + \frac{p-x}{2}\,H_2O$$

Dans le cas du tungstène, plusieurs isopolytungstates sont obtenus dont la nature et les propriétés dépendent du degré d'acidification (rapport $\frac{p}{n}$ de l'équation ci-dessus) et des conditions (température, concentration en tungstène...).

Le mécanisme de condensation n'est pas entièrement résolu (3-4), mais les méthodes de relaxation par saut de température ont permis de montrer la formation intermédiaire de tétratungstate :

$$(W_4\,O_{12}\,(OH)_4)^{4-} \quad \text{et} \quad (H\,W_4\,O_{12}\,(OH)_4)^{3-} \qquad (5\text{-}6\text{-}7)$$

correspondants aux équations de formation suivantes :

$$4\,WO_4^{--} + 4\,H^+ \longrightarrow (H_4\,W_4\,O_{16})^{4-}$$

et $$(H_4\,W_4\,O_{16})^{4-} + H^+ \longrightarrow (H_5\,W_4\,O_{16})^{3-}$$

Par observation plus lente, les méthodes d'étude par potentiométrie, spectrophotométrie, polarographie ... etc, montrent

une discontinuité dans les propriétés des solutions lorsque les rapports p/n sont égaux à 1,16 (7/6) et 1,5 (9/6). En solution de force ionique élevée ($\geqslant$ 0,5 M) deux sauts de pH apparaissent pour p/n = 1,16 et 1,5 lors du titrage de l'ion WO_4^{--} par un acide fort (8). La solution acidifiée au rapport p/n = 1,16 laisse déposer en quelques jours des cristaux d'un sel de sodium d'un polyanion appelé Paratungstate B (8), tandis que la solution acidifiée au rapport p/n = 1,5 conduit, après quelques jours à température ordinaire, à un polytungstate très soluble et très stable appelé Métatungstate.

Bien que la condensation n de l'ion paratungstate B soit discutée en solution, sa structure à l'état solide est maintenant parfaitement connue (9-10). De même l'ion métatungstique a fait l'objet de nombreuses études et ses propriétés voisines de celles de l'ion 12 tungstophosphate conduisent à la formule d'un dodécatungstate ou l'hétéroatome P est remplacé par deux atomes d'hydrogène : $(H_2\ W_{12}\ O_{40})^{6-}$. Les propriétés électrochimiques de cet isopolyanion sont de même bien connues (11-12-13-14).

A côté de ces espèces qui ont pu être étudiées du fait de leur stabilité, existe un certain nombre d'autres composés qui apparaissent transitoirement et dont certains, non isolés encore à l'état pur, n'ont pu être complètement étudiés.

1 - ESPECES AU RAPPORT p/n = 7/6

Une solution de tungstate fraîchement acidifée au rapport p/n = 1,16 possède des propriétés différentes de celles obtenues par dissolution des cristaux de paratungstate B :

- le polarogramme sur électrode à gouttes de mercure ne possède pas de vagues de réduction contrairement à celui du paratungstate B (chap. 2),

- la solution réagit immédiatement à la soude pour redonner l'ion WO_4^{--} alors que la destruction de l'ion paratungstate B par les ions OH^- est lente, d'ordre 1 par rapport au polyanion et aux ions OH^- (15),

- l'action de l'eau oxygénée, qui conduit aux pertungstates, est rapide sur la solution fraîchement acidifiée alors qu'elle est lente sur la solution de paratungstate B,

- la réaction du pyrocatéchol permet également de distinguer les deux solutions ci-dessus, cette substance donnant un complexe immédiatement avec la solution fraîchement acidifiée, alors que la réaction est très lente sur la solution de paratungstate B (16).

Pour distinguer ces deux solutions, P. SOUCHAY en 1943 a appelé l'espèce formée immédiatement par acidification de WO_4^{--} paratungstate A, alors que l'espèce obtenue par cristallisation lente fut appelée paratungstate B. Cette dénomination est actuellement unanimement reconnue, bien que D.L. KEPERT (17) propose d'appeler paratungstate Z l'espèce obtenue par cristallisation ainsi que l'ion obtenu par dissolution de ce sel. Le terme paratungstate A est attribué à l'espèce obtenue immédiatement après acidification et paratungstate B à l'espèce issue de l'évolution de A et avant cristallisation de Z. Rien ne semble cependant justifier une différence entre paratungstates B et Z.

En utilisant les réseaux de courbes de titrages potentiométriques à diverses valeurs de la concentration en tungstène (C), P. SOUCHAY (8) avait montré que la seule espèce apparaissant dans le domaine d'acidité compris entre p/n = 0 et p/n = 1,2 était l'ion paratungstate A $(H\,W_6\,O_{21})^{5-}$ suivant l'équation de formation suivante :

$$6\,WO_4^{--} + 7\,H^+ \longrightarrow H\,W_6\,O_{21}^{5-} + 3\,H_2O$$

Ces résultats furent confirmés par des mesures plus systématiques de SASAKI (18). Par vieillissement des solutions de paratungstate A ou de paratungstate B, un équilibre est obtenu entre les deux espèces au bout d'un mois environ à température ordinaire, la concentration en paratungstate B étant de 45 % (8-19). L'équilibre semblant peu modifié par la concentration totale en tungstène, il avait été conclu que les deux espèces étaient de même condensation en tungstène (8). Cependant, AVESTON (20) étudiant à 50° C par équilibre de sédimentation la condensation des espèces polytungsti-

ques, montre que l'ion présent dans une solution fraîche de paratungstate de sodium est $(W_{12}\ O_{41})^{10-}$ qui s'hydrolyse lentement pour donner un mélange de $(H\ W_6\ O_{21})^{5-}$ et $(W_{12}\ O_{41})^{10-}$. Le même mélange est obtenu par acidification d'une solution de tungstate de sodium au rapport $H^+/W = 7/6$ et en solution concentrée, l'espèce dodécacondensée prédominerait. Comme on le verra, la méthode a l'inconvénient de laisser aux espèces le temps d'évoluer en solution puisque la température utilisée est élevée (50° C) et qu'il faut attendre que l'équilibre de sédimentation soit atteint pour effectuer les mesures.

Le paratungstate B est également identifié à un dodécatungstate par O. GLEMSER par ultracentrifugation (21), mais apparemment sans électrolyte support.

2 - ESPECES AU RAPPORT p/n = 1,5 (9/6)

Quelle que soit la force ionique du milieu, les courbes de titrage de WO_4^{--} par un acide fort présentent un saut de pH pour p/n = 1,5 (8) ; la solution obtenue ne présente pas les mêmes propriétés que la solution de métatungstate, de même degré d'acidité. Cette solution précipite par le chlorure de Baryum, alors que le métatungstate de Baryum est soluble. Son polarogramme sur goutte de mercure possède des vagues de réduction à des potentiels moins négatifs que celles du métatungstate au même pH. L'ion obtenu après acidification immédiate à p/n = 1,5 a été appelé Ψ métatungstate (8) (pseudo métatungstate). Cependant, il semble que les sels obtenus par précipitation de la solution, soit par KCl, soit par l'alcool éthylique ne soient pas purs (composition variable des produits (22), polarogrammes peu nets (8-23).
La mise en évidence de nouvelles espèces appelées tungstate Y (24) et tungstate X (25) existant dans ce domaine d'acidité, explique l'impureté des produits obtenus jusqu'alors (cf chap. I). Il en résulte un certain nombre de résultats non concordants dans l'étude du Ψ métatungstate comme son degré de condensation (6 par cryoscopie (8) et 24 par ultracentrifugation (26) ou ses propriétés électrochimiques (23).

On peut résumer les relations entre les polytungstates par un tableau inspiré par D. KEPERT (17) et modifié par O. GLEMSER (24).

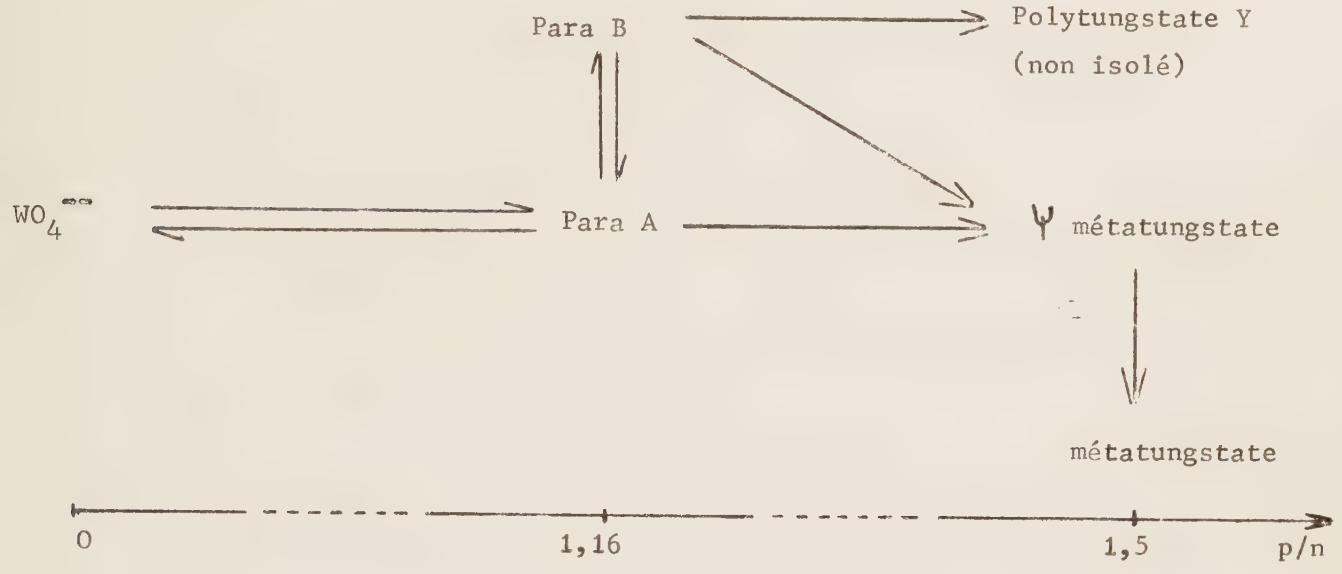


TABLEAU I

Au point de vue électrochimique, seules les propriétés du métatungstate sont bien connues (11-12-13-14). Afin d'améliorer l'étude de ces composés, notre travail s'est divisé en deux parties.

1) Une étude à l'état non réduit comprenant la préparation de produits purs, l'analyse et l'établissement des formules, et l'étude de leurs équilibres (chap. I).

2) Une étude de la réduction de ces composés permettant de préparer un certain nombre de dérivés de valences mixtes du tungstène et de comparer les comportements électrochimiques des isopolytungstates avec ceux des hétéropolytungstates (chap. 2-3-4 et 5)

METHODES D'ETUDES

Les problèmes posés dans l'analyse des polytungstates sont les suivants :

1) analyse quantitative de la composition
2) détermination des masses molaires (ou des condensations) des systèmes
3) propriétés distinctives des isopolytungstates entre eux :
   - méthodes électrochimiques
   - méthodes spectrophotométriques

1 - DETERMINATION DE LA COMPOSITION QUANTITATIVE DES SYSTEMES

L'établissement de la formule d'un sel d'un polytungstate nécessite l'analyse du tungstène, du ou des cations alcalins, du nombre d'H^+ ionisables et du rapport p/n de formation du polyanion.

Le tungstène est dosé par gravimétrie de WO_3 après précipitation dans la solution aqueuse du polytungstate de cinchonine en milieu acide (27).

Le potassium et le césium sont dosés par gravimétrie du tétraphényl borate de potassium ou de césium (28).

Le sodium est dosé par spectrophotométrie de flamme ou par spectrophotométrie d'absorption atomique à l'aide du spectrophotomètre à absorption atomique Jobin et Yvon.

Le rapport p/n est déterminé par destruction du polyanion par de la soude en excès, le titrage de l'excès de soude donnant le nombre total d'OH^- consommé pour la destruction ; celle-ci est effectuée sous atmosphère d'azote pour se prémunir du CO_2 atmosphérique, et parfois à chaud, certaines espèces étant d'attaque difficile (tungstate X).

Le nombre d'acidité du sel, ou de l'acide correspondant lorsque celui-ci a été préparé, est mesuré par titrage direct à la soude.

Enfin, l'eau d'hydratation et de constitution est dosée par calcination totale du sel conduisant aux deux oxydes $WO_3 + M_2O$ où M représente le cation alcalin.

2 - MESURE DE LA MASSE MOLECULAIRE DES POLYTUNGSTATES

La principale méthode utilisée a été l'emploi de l'ultracentrifugation dont le principe est le suivant :

a) Soit une particule de masse m et de volume spécifique partiel $\bar{v}$ dans un solvant de masse volumique ρ_o , astreinte à tourner à la vitesse angulaire ω autour d'un axe situé à la distance r. Elle est soumise à une force $F_1 = m(1 - \bar{v}\rho_o)\gamma$, $m(1 - \bar{v}\rho_o)$ représentant la masse apparente de la particule en solution et $\gamma = \omega^2 r$ l'accélération. A cette force s'oppose la force de frottement proportionnelle à la vitesse de la particule, $\frac{dr}{dt}$ et au coefficient de friction $f = \frac{RT}{ND}$ où D est le coefficient de diffusion de la particule, soit $F_2 = \frac{RT}{ND}\frac{dr}{dt}$. Lorsque la vitesse atteint une valeur suffisante,

$$F_1 = F_2 \quad \text{soit} \quad m\omega^2 r(1 - \bar{v}\rho_o) = \frac{RT}{ND}\frac{dr}{dt}$$

ou $M\omega^2 r(1 - \bar{v}\rho_o) = \frac{RT}{D}\frac{dr}{dt}$, M étant égal à la masse molaire du soluté.

Le coefficient $s = \frac{dr/dt}{\omega^2 r}$ qui représente la vitesse de la particule dans un champ gravitationnel unitaire s'appelle coefficient de sédimentation et

$$M = \frac{RT}{1 - \bar{v}\rho_o}\frac{s}{D} \quad \text{(équation de Svedberg) (26)}$$

Si l'on peut mesurer la vitesse de déplacement des particules et leur coefficient de diffusion, on peut donc connaître le rapport $\frac{s}{D}$ et par suite M, à l'aide de la formule précédente, si le soluté est isomoléculaire.

b) Equilibre de sédimentation - Dans une cellule de centrifugation à remplissage homogène, la sédimentation tend à accumuler les particules au fond de la cellule. Les forces de diffusion, proportionnelles au gradient de concentration, tendent au contraire à les ramener vers l'axe de rotation.
Il s'établit ainsi à la longue un équilibre au sein de la cellule (équilibre de sédimentation), au cours duquel les flux de sédimentation ($\Phi_{s,r}$) et de diffusion ($\Phi_{D,r}$) sont égaux en tout point de la cellule, de distance r à l'axe de la rotation.

$$\Phi_{s,r} = C_r \left(\frac{\partial r}{\partial t}\right)_r = s\omega^2 r C_r \quad (C_r \text{ étant la concentration de soluté en r})$$

et

$$\Phi_{D,r} = -D \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_r$$

Soit

$$s\omega^2 r C_r = D \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_r \quad \text{ou} \quad \frac{s}{D} = \frac{\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_r}{\omega^2 r C_r}$$

L'équilibre de sédimentation étant atteint, l'équation de Svedberg devient :

$$M = \frac{RT}{(1 - \bar{v}\rho_o)} \frac{\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_r}{\omega^2 r C_r}$$

Cette formule permet de calculer M si l'on peut mesurer C en fonction de r ; la connaissance de D lui-même n'est plus nécessaire.

c) En partant du fait que le flux de soluté est nul au ménisque et au fond de la cellule, Archibald (27) a montré que l'équation ci-dessus peut être appliquée pour les deux valeurs particulières de r correspondantes sans qu'il y ait nécessairement équilibre au sein de toute la cellule ; le rapport $\frac{s}{D}$ peut être ainsi déterminé même pendant la période de transition vers l'équilibre de sédimentation. Une telle méthode présente l'avantage de nécessiter des temps de centrifugation bien moins longs, et par suite d'empêcher une évolution possible des produits en solution.

La détermination de M implique la connaissance de la concentration C_m et du gradient de concentration $\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_m$ au ménisque, et du volume spécifique partiel $\bar{v}$ du soluté.

La centrifugeuse utilisée est la centrifugeuse Beckman, type E, équipée de l'optique SCHLIEREN et des rotors A_nD ou A_nH, avec cellules en Kel. F de 30 mm d'épaisseur et 4° d'angle.

3 - METHODES D'ETUDES ELECTROCHIMIQUES

Les polarogrammes sont généralement réalisés à 25°C et à la concentration 10^{-3} ou $5\ 10^{-4}$ mole.l^{-1} en polyanion ($1,2\ 10^{-2}$ à $6\ 10^{-3}$ mole/l en W).

Les tampons utilisés sont à base de formiate, acétate, succinate, phosphate ou borate de sodium ou de lithium acidifiés avec de l'acide sulfurique jusqu'au pH désiré, la force ionique étant maintenue sensiblement constante avec $Na_2\ SO_4$ ou $Li_2\ SO_4$ 0,25 M.

Les polarogrammes sont enregistrés sur un appareil Radiometer type PO_4. Pour les mesures précises de courants limites, l'amortissement est fixé à sa valeur minimale et l'on utilise la valeur maximale du courant, après soustraction du courant résiduel correspondant ; un système à marteau permet éventuellement d'imposer la période des gouttes (Radiometer DLT 1).

Les polarogrammes à variation linéaire de potentiel sont obtenus avec une électrode de mercure stationnaire (microdoseur Methrom CH 9100) ; le dispositif électronique (Tacussel) comprend un potentiostat à faible temps de réponse commandé par un générateur de signaux linéaires à 6 segments indépendants. Les courbes intensité-potentiel apparaissent sur l'écran d'un oscilloscope cathodique (Tektronix RM 564) muni d'un écran rémanent. L'étude du mécanisme se fait par application à l'électrode de balayages triangulaires dont on fait varier la vitesse dans les plus larges limites possibles (0,05 à 100 Vs^{-1}). On a également utilisé un balayage trapézoïdal (32) schématisé sur la figure 1 : dans le stade de réduction on applique un balayage cathodique à la vitesse v_R, suivi d'un "temps d'arrêt" θ variable pour accumuler le (ou les)

produits formés, que l'on identifie par un balayage anodique ultérieur à la vitesse v_{ox}. On peut ainsi comparer des courbes anodiques obtenues à la même vitesse de balayage, ce qui simplifie l'interprétation dans les cas où interviennent des phénomènes d'adsorption.

Les électrolyses à potentiel contrôlé sont effectuées dans une cellule thermostatée, dont la cathode est une nappe de mercure de 65 cm^2 environ, agitée par un barreau magnétique ; le compartiment anodique est constitué d'un vase poreux (verre fritté n° 5) ; un balayage d'argon évite l'oxydation des produits réduits. L'électrode de référence (E.C.S.) est reliée à la solution par l'intermédiaire d'un pont de KCl-Agar ; les potentiels de demi-vague $E_{\frac{1}{2}}$ sont exprimés par rapport à l'E.C.S.

Au cours des réductions successives, l'anion ayant fixé n électrons sera désigné par le chiffre romain correspondant, l'ion non réduit étant affecté de l'indice O.

4 - LES SPECTRES DES SOLUTIONS

sont tracés à l'aide du spectrophotomètre Beckman DK 2A. Les cuves utilisées (Hellma à bouchon rôdé de Teflon) sont emplies sous atmosphère d'argon lorsqu'il s'agit des solutions réduites.
Le compartiment de cuve est thermostaté et un balayage de gaz anhydre (Ar ou N_2) est utilisé pour éviter le dépôt de buée sur les cuves et l'optique lorsqu'on opère à 0° C.

CHAPITRE I

PROPRIETES DES ISOPOLYTUNGSTATES A L'ETAT NON REDUIT

La préparation d'isopolytungstates purs implique la connaissance de leurs propriétés et en particulier celle de leurs équilibres en solution. Certains de ceux-ci sont déjà connus (équilibres entre ions paratungstates A et B (8-15-24-33), d'autres ont été étudiés dans un travail parallèle à celui-ci (25), enfin les équilibres entre ions Ψ métatungstiques et tungstates Y sont étudiés dans ce chapître.

Les différents polytungstates étudiés ont été préparés à partir du tungstate de sodium RP Prolabo de formule $Na_2\ WO_4, 2\ H_2O$ par les méthodes suivantes :

A) PREPARATION DES POLYTUNGSTATES

1 - Paratungstate A (Para A)

La formation de l'ion paratungstate A nécessitant une force ionique élevée (8), celle-ci est réalisée en employant une solution concentrée de tungstate de sodium. Pour éviter de diluer, on acidifie par un acide concentré. L'action des acides forts (HCl, H_2SO_4, HNO_3) concentrés entraîne localement un pH assez bas pour provoquer la formation d'acide tungstique ne se redissolvant que lentement, si bien que les espèces ont le temps d'évoluer en solution.

La formation du paratungstate A est immédiate après acidification, mais il tend à former à la longue du paratungstate B qui se met en équilibre avec lui. Afin de remédier à cet inconvénient, il est nécessaire d'accélérer l'acidification et l'isolement du sel. En remplaçant l'acide fort par de l'acide acétique concentré, l'acide tungstique ne se forme pratiquement pas, le pH local n'étant jamais très bas et l'acidification peut être conduite très rapidement, d'où le mode opératoire suivant :

165 g de tungstate de sodium sont dissous dans 200 ml d'eau distillée (concentration en tungstène 2,5 M l^{-1}). 35 ml d'acide acétique RP sont ajoutés sous forte agitation et en refroidissant la solution dans un bain d'eau glacée. L'addition de l'acide peut se faire en moins de 1 mn si bien qu'on élimine complètement la possibilité de former du paratungstate B. La solution est ensuite additionnée sous forte agitation de 250 ml d'alcool absolu RP. La solution se sépare en deux phases : une couche lourde huileuse et une phase plus mobile surnageante ; la couche lourde est séparée par décantation et elle cristallise rapidement. Les cristaux sont broyés grossièrement, lavés au mélange eau alcool à 50 % puis à l'alcool pur et séchés à l'éther. Ils sont ensuite séchés dans un dessicateur à actigel sous vide pendant une nuit.

2 - Paratungstate B (Para B)

Le sel de sodium du paratungstate B est très peu soluble. Pour obtenir les cristaux de paratungstate B, il suffit d'abandonner une solution de paratungstate A concentrée (environ 1 M en W). L'équilibre para A - para B s'établit et les cristaux de para B se déposent lentement, entraînant le déplacement de cet équilibre en faveur de B, si bien que le rendement de la préparation atteint 80 à 90 %. La cristallisation complète demande quelques jours.

3 - Sel de potassium du Ψ métatungstate (Ψ méta ou Ψ)

Alors que l'ion paratungstate A est formé immédiatement et quantitativement par acidification de WO_4^{--} au rapport p/n = 1,16, la vitesse de formation de l'ion Ψ métatungstique qui apparaît au-delà de 1,16 est lente. Cette lenteur est mise en évidence lorsqu'on acidifie une solution de tungstate : jusqu'à p/n = 1,16, la stabilisation du pH après chaque addition de soude est rapide alors qu'elle est lente après 1,16 lorsque le Ψ métatungstate se constitue (8). La méthode utilisée pour préparer le Ψ métatungstate de potassium, mise au point par P.SOUCHAY (8) et reprise par tous les auteurs qui ont étudié ce sel depuis (22-23-26-41), repose sur l'acidification jusqu'à pH 4 et à température ordinaire d'une solution de tungstate de sodium concentrée (environ 3 M) par de l'acide sulfurique à 35 %. Comme dans le cas du paratungstate A il se forme

transitoirement un précipité blanc gélatineux d'acide tungstique qui se redissout progressivement et qui n'apparaît plus à pH < 6. Vers pH 4, la solution est additionnée d'une solution saturée de KCl et le sel de K du Ψ métatungstate précipite sous forme gélatineuse, difficile à filtrer. L'observation du polarogramme du produit obtenu de cette façon montre qu'il n'est certainement pas pur, les vagues de réduction étant mal définies. On peut penser que, d'une part, la formation quantitative de l'ion n'a pas eu lieu par suite de la lenteur du passage para A $\longrightarrow$ Ψ et que, d'autre part, d'autres isopolytungstates provenant de l'évolution de l'ion Ψ formé ont pu apparaître aussi.

Nous proposons ici une méthode de préparation qui conduit à un produit dont le polarogramme est parfaitement défini. Nous justifierons a posteriori cette préparation en étudiant les équilibres existant entre l'ion Ψ métatungstique et les autres isopolytungstates.

165 g de $Na_2\ WO_4\ 2\ H_2O$ sont dissous dans 400 ml d'eau distillée et portés à 80° C. 400 ml d'HCl 2 M, préalablement chauffés à 80° C sont ajoutés à la solution précédente en agitant. Le pH final est environ égal à 1 (mesuré au papier indicateur de pH). La solution est ensuite précipitée immédiatement et à 80° C par 100 g de KCl cristallisé et pulvérisé en agitant. Le sel de potassium du Ψ métatungstate se rassemble très rapidement au fond du becher ; le précipité est décanté, filtré à chaud et lavé à l'eau distillée, séché à l'alcool et à l'éther puis au dessicateur à actigel sous vide.

4 - Sel de potassium du polytungstate Y
(tungstate Y ou W_Y ou Y)

Le polytungstate Y a été mis en évidence et ainsi nommé par O. GLEMSER et Coll. (24) par étude spectrophotométrique des solutions obtenues en acidifiant l'ion WO_4^{--} au voisinage de pH 2-3. B. Le MEUR (42) reprenant l'étude de l'évolution des spectres U-V des solutions de tungstate acidifié montre que le spectre tend vers une limite quand l'acidification a lieu à chaud et lorsqu'on ajoute 2 H^+ par tungstène et que l'on refroidit brutalement la solution.

La méthode de préparation du tungstate Y de potassium déduite de ces observations est la suivante :

33 g de $Na_2 WO_4$, 2 H_2O sont dissous dans 200 ml d'eau distillée ; la solution est portée à l'ébullition. 200 ml d'acide chlorhydrique 1 M également à l'ébullition sont additionnés à la solution précédente et le mélange final est laissé à l'ébullition quelques secondes. Le système est ensuite refroidi brutalement à 0° C par transvasement dans un récipient à double paroi et contenant un serpentin en verre dans lequel circule de l'alcool à - 20° C provenant d'un cryostat. L'abaissement de température de 100 à 0° C demande environ 1 mn, ce qui empêche pratiquement toute évolution de Y en Ψ .
La solution est ensuite précipitée par une solution saturée de KCl à 0° C. Le sel de potassium du tungstate Y apparaît sous forme d'un précipité blanc jaunâtre pulvérulent. Il est filtré sur verre fritté lavé avec un peu d'eau distillée froide, séché à l'alcool éthylique et à l'éther puis dans un dessicateur à actigel sous vide.

5 - Polytungstate X (tungstate X ou W_X ou X)

Il était généralement admis que l'ion Ψ métatungstique se transformait lentement en solution et vers pH 4 en métatungstate plus stable. Cependant, au cours de l'évolution Ψ méta → méta les spectres des solutions ne passent pas par les deux points communs aux spectres du Ψ méta et au méta soit à 2450 et 2825 Å (25).
D'autre part, le polarogramme des solutions présente, à pH 4, outre un mélange des vagues du Ψ méta et du métatungstate, une vague à - 0,43 V n'appartenant ni à l'un ni à l'autre.
A partir de ces solutions, B. Le MEUR a réussi à isoler en petite quantité une nouvelle espèce qu'il a appelé tungstate X (25).
Pendant ce temps,en étudiant l'évolution des solutions réduites de Ψ métatungstate à pH 6 (cf chap. 3) nous observions qu'il y avait transformation presque complète du dérivé réduit à 2 électrons en un dérivé réduit d'un polytungstate non connu. La comparaison du polarogramme de la forme oxydée de ce dernier composé avec celui du tungstate X à pH 4 nous a montré l'identité des deux produits.
La réaction de transformation du Ψ métatungstate réduit en tungstate X réduit étant presque quantitative, nous avons mis au point la préparation suivante du tungstate X :
une solution de Ψ métatungstate de concentration 0,24 M en tungstène dans un tampon succinate de sodium, acide succinique de concentration 0,5 M à pH 6 est réduite à 0° C sur cathode de mercure à

- 0,8 V/E.C.S. (palier de la première vague polarographique du métatungstate, chap. 3). La solution réduite évolue ensuite pendant 24 h à 50° C ou pendant 8 jours à température ordinaire, sous atmosphère d'argon. La solution présente alors le polarogramme du tungstate X réduit sur sa première vague. Le dérivé obtenu est réoxydé par barbotage d'oxygène jusqu'à décoloration complète.
Une première addition de KCl précipite les espèces tungstiques provenant d'une dégradation partielle de Ψ (en particulier du paratungstate B). La solution est ensuite refroidie à 0° C et le sel de césium de X est précipité (le sel de rubidium ne précipite pas). Il est filtré sur verre fritté n° 3, lavé à l'eau distillée froide et séché à l'alcool et à l'éther, puis au dessicateur. Le rendement de la préparation est de 35 à 40 %. Le précipité obtenu peut être recristallisé par dissolution rapide à chaud et refroidissement lent.

6 - Métatungstate de sodium (méta)

Le métatungstate est obtenu par action de l'acide tungstique jaune WO_3, H_2O sur le tungstate de sodium.

Une solution de 150 g de $Ca\ Cl_2$ dans 200 ml d'eau est ajoutée à une solution bouillante de 330 g de $Na_2\ WO_4$, $2\ H_2O$ dans 500 ml d'eau. Le tungstate de calcium précipite. Il est lavé par décantation.
Le précipité lavé et non séché est ajouté à 1,5 l HCl 2 M à chaud (60 à 70°). Il se forme un précipité jaune orangé d'acide tungstique WO_3, H_2O qui est lavé par décantation jusqu'à disparition des ions Cl^-.
Le précipité d'acide tungstique obtenu, non séché, est ajouté progressivement à une solution de 110 g de $Na_2\ WO_4$, $2\ H_2O$ dans 200 ml d'eau à 70° C. L'acide tungstique jaune est ajouté en léger excès par rapport aux proportions stoechiométriques afin de rendre complète l'acidification du tungstate. La solution est ensuite maintenue plusieurs heures à l'ébullition à reflux. L'acide jaune en excès se transforme en variété blanche insoluble. La préparation du métatungstate est achevée quand la solution surnageante ne précipite plus par $Ba\ Cl_2$ (Ba^{2+} précipite tous les isopolytungstates sauf le métatungstate). La solution est alors filtrée pour éliminer le précipité

d'acide tungstique n'ayant pas réagi ; la concentration en tungstène de cette solution peut atteindre 2 moles par litre.

7 - Préparations des acides correspondants aux différents isopolyanions

L'acide métatungstique peut être préparé par passage de la solution de métatungstate de sodium sur résine cationique Dowex 50 (11).
L'acide correspondant au polytungstate X a également été préparé par échange sur résine cationique Dowex 50 x 8. Le polyanion est stable au pH imposé par sa propre acidité et il n'y a pas décomposition. Par contre, les acides correspondants au ψ métatungstate et au tungstate Y n'ont pu être préparés, le polyanion n'étant pas stable en milieu très acide. L'acide tungstique jaune précipite rapidement dans la solution au fur et à mesure de l'échange.
Il est de même impossible de préparer les acides correspondants aux paratungstates, ces composés n'étant stables que vers pH 6.

B) ANALYSE DES ESPECES

Les différents polytungstates donnant lieu à des équilibres en solutions aqueuses, plus ou moins déplacés suivant le pH et la température, la principale difficulté rencontrée lors de leur isolement est l'obtention de mélanges. Les spectres U-V (fig. 2) des différents isopolytungstates ne possédant pas de bandes d'absorption très caractéristiques, il est difficile de tirer des conclusions quant à la pureté des produits obtenus, le spectre d'un mélange de ψ métatungstate et de tungstate X étant proche de l'un ou de l'autre par exemple. Les spectres Raman et infra-rouge (fig. 3 et 4) ne peuvent être non plus d'un grand secours, leur analyse étant très complexe et non résolue actuellement. L'analyse quantitative des produits ne peut non plus indiquer leur degré de pureté, certaines de ces espèces étant isomères (Para A et Para B d'une part, ψ métatungstate, tungstate X et métatungstate d'autre part).

La polarographie sur goutte de mercure permet par contre de différencier parfaitement chaque polytungstate. Si le polarogramme d'une espèce impure possède des vagues de réduction peu

nettes (8-23), celui d'un produit isolé à l'état pur est caractérisé au contraire par des vagues de réduction de 1 ou 2 électrons, de potentiels de demi-vague parfaitement définis (cf chapitres 2-3-4 et 5) (fig. 5). Toute trace d'impureté se traduit par une augmentation du nombre de vagues et une déformation générale du polarogramme. En particulier, le tungstate Y est souvent accompagné de traces de ψ métatungstate comme impureté puisque les deux composés se forment simultanément. Cela entraîne la superposition des vagues du ψ métatungstate sur le palier correspondant à la 2° vague de réduction de Y.
De même, la présence de métatungstate dans du ψ se traduit par une augmentation relative de la première vague du ψ et une 3° vague vers - 0,7 V à pH 2,5.

Après chaque nouvelle préparation, le contrôle de pureté polarographique est donc effectué par dissolution du sel dans le tampon à 0° C et il est vérifié l'absence de vagues étrangères à celles du composé. Il est à remarquer que le paratungstate A ne possède pas de vagues de réduction, mais étant très soluble, il ne précipite pas lors de l'isolement des autres polytungstates. L'absence de paratungstate B dans le paratungstate A est vérifiée par l'absence totale de vagues de réduction.

1 - Analyse quantitative - compositions pondérales

L'analyse des sels est effectuée suivant le mode opératoire décrit dans l'introduction.
Les compositions pondérales moyennes obtenues (rapportées à 100 g de substance) ainsi que le rapport H^+/W correspondant au nombre de protons par tungstène nécessaire pour former le sel sont rassemblés dans le tableau 2. (Voir page suivante)

2 - Action directe de la soude sur les polytungstates

A température ordinaire, le paratungstate A est décomposé immédiatement par la soude en tungstate WO_4^{--}. Le paratungstate B ne réagit pas immédiatement par contre et il est nécessaire pour titrer le composé de faire agir la soude à chaud et

Substance	H^+/W	Masse WO_3 g	Masse M_2O g	Masse H_2O g
Para A	1,14	77,4	Na_2O = 9,4	13,4
Para B	1,16	77,3	Na_2O = 8,6	14
Y métà	1,58	83,5	K_2O = 6,56 Na_2O = 0,47	9,2
[illegible]	1,52	89,9	K_2O = [illegible]	2,8
Y'''	1,50	75	Cs_2O = 19 K_2O = 1,06	7,74

TABLEAU 2

en excès et d'en doser l'excès par un acide.

Le pH initial d'une solution de Y_5 de concentration $6\ 10^{-2}$ M en tungstène, dans Na Cl 0,5 M est de 3 à 0° C. Lors des premières gouttes de NaOH 1 M ajoutées, le pH croît rapidement jusqu'à 4, 4,5, mais ne se stabilise pas et rediminue avec le temps. A chaque nouvelle addition de soude, le pH monte rapidement puis diminue lentement. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une réaction lente de transformation du Y en Ψ à pH $<$ 4, en paratungstate A à pH $>$ 5,5 (16).

Le pH initial d'une solution de Ψ de concentration $6\ 10^{-2}$ M en tungstène dans NaCl 0,5 M est de 2,5 à 0° C. Au cours du titrage par la soude 1 M, le pH se stabilise immédiatement à des pH compris entre 2 et 3 à chaque addition de soude au début. Ce n'est que lorsque le pH atteint 3,2 environ qu'il ne se stabilise plus et qu'une réaction lente de dégradation a lieu. Il n'est pas possible dans ces conditions d'observer un saut de pH correspon-

dant à la neutralisation d'une acidité faible. Cependant, la courbe de titrage de WO_4^{--} par H^+ montre que l'ion ψ métatungstique se forme pour un rapport $H^+/W = 1,5$, alors que le sel de ψ métatungstate préparé est formé pour une acidité totale $H^+/W = 1,58$ et réagit envers la soude comme un acide faible en début de neutralisation. Il faut donc admettre que le sel de potassium du ψ est un sel acide de l'ion ψ ; ceci peut s'expliquer, la précipitation du sel ayant lieu à un pH plus bas (1,5 environ) que le pH de formation de l'ion (pH 4).
Dans le cas du Y, le sel préparé est un sel "neutre" mais l'ion Y est plus acide ($H^+/W = 1,58$) que l'ion ψ , ce qui est conforme aux observations de O. GLEMSER (24).

Au cours du titrage du sel de césium de X par la soude, le pH monte rapidement et se stabilise, ce qui prouve qu'il n'y a pas consommation immédiate de OH^-. La dégradation totale est d'ailleurs très difficile et il est nécessaire de l'effectuer à chaud pour la rendre complète.

Le titrage de l'acide correspondant à X montre que toutes les acidités sont fortes et qu'elles sont de 6 acidités fortes pour 12 atomes de tungstène.

3 - Mesures des masses molaires des isopolytungstates

Les masses molaires des isopolytungstates et par suite les degrés de polymérisation ont été déterminés par ultracentrifugation suivant la méthode de transition vers l'état d'équilibre telle que l'a établie ARCHIBALD (31) et que nous rappelons dans l'introduction.

Les solutions à centrifuger sont préparées par dissolution d'une masse connue de sel cristallisé dans le cas du paratungstate B, du ψ métatungstate et des polytungstates X et Y. Le paratungstate A a été préparé directement en solution par acidification du tungstate de sodium par HCl 1 M au rapport théorique $H^+/W = 1,17$. Enfin, le métatungstate préparé en solution concentrée à partir du tungstate de sodium et de WO_3 hydraté est di-

lué à la concentration désirée (soit 0,05 à 0,08 $M.l^{-1}$ de W).

L'électrolyte support est Na Cl 0,2 M dans le cas du Ψ métatungstate, du tungstate X et du métatungstate. A cette concentration, l'effet de sel primaire qui apparaît lors de la centrifugation de gros ions fortement chargés est supprimé. D'autre part, les coefficients de sédimentation des ions Na^+ (0,13 unités svedberg) et Cl^- (0,144) (34) étant du même ordre de grandeur, il n'y a pas d'effet de sel secondaire. Le tungstate Y n'étant pas stable au pH imposé par sa propre dissolution (3,5 à 4) il a été centrifugé dans un mélange Na Cl 0,2 M et HCl 0,1 M.

Le sel de sodium du paratungstate B étant très peu soluble, il est mis en solution dans Li Cl 0,2 M. Enfin, la formation du paratungstate A étant d'autant plus quantitative que la force ionique est plus élevée, l'électrolyte support utilisé dans le cas de cet ion est Na Cl 0,5 M, la concentration en tungstate étant de $3,3\ 10^{-2}$ g/cm^3. Pour les autres polytungstates, les concentrations en sels varient de $0,25\ 10^{-2}$ à $2\ 10^{-2}$ g/cm^3.

L'application de la formule de Svedberg

$$M = \frac{RT\left(-\frac{\partial c}{\partial r}\right)_r}{(1-\bar{v}\rho_o)\omega^2 r C_r} \qquad \text{(cf introduction)}$$

(ou C_r représente la concentration du soluté dans la cellule de centrifugation à la distance r de l'axe de rotation, $\bar{v}$ le volume spécifique partiel du soluté, ρ_o la masse volumique du solvant, ω la vitesse de rotation du rotor) nécessite la détermination de la concentration Cm ou C_f du soluté au ménisque ou au fond de la cellule, du gradient de concentration $\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{m \text{ ou } f}$ et du volume spécifique partiel du soluté dans le solvant utilisé.

a) Mesure du volume spécifique partiel du soluté

Soit ρ_o la masse volumique du solvant (généralement une solution de Na Cl 0,2 M ou Li Cl 0,2 M) et ρ la masse volumi-

que de la solution de concentration C (g/cm^3) en soluté. La masse d'une solution de volume total V est $M = V\rho$ et celle du soluté est CV, par suite la masse du solvant est $(\rho - C)$ V. D'après la définition des propriétés spécifiques partielles,

$$V = (\rho - C)\, V \frac{1}{\rho_o} + CV\bar{v}, \quad \bar{v} \text{ étant le volume spécifique partiel du soluté et } \frac{1}{\rho_o} \text{ le volume spécifique du solvant}$$

pur, pris égal ici au volume spécifique partiel du solvant dans la solution, celle-ci étant diluée.

Par suite, $\rho = \rho_o + C(1 - \rho_o \bar{v})$.

Pour les différentes concentrations en soluté étudiées, la masse volumique des solutions est mesurée à 20° C à l'aide d'un picnomètre de 25 cm^3 environ à remplissage total. Les courbes représentant les variations de ρ avec C (fig. 6) sont effectivement des droites. La pente de ces droites donne le terme $1 - \rho_o \bar{v}$ reporté dans le tableau 3 et l'ordonnée à l'origine donne la masse volumique ρ_o du solvant pur.

b) <u>Mesure de C et de $\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)$ au ménisque et au fond de la cellule en cours de centrifugation</u>

Au cours de la centrifugation, la variation $\frac{\partial C}{\partial r}$ de la concentration de soluté en fonction de la distance r à l'axe de rotation est donnée par l'optique Schlieren sous forme proportionnelle $\frac{\partial n}{\partial r}$ de la variation d'indice de réfraction en fonction de r.

Soit $\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial n}{\partial r} \times \frac{1}{\partial n / \partial C}$

L'incrément d'indice $\frac{dn}{dc}$ nécessaire pour relier ces grandeurs est mesuré à l'aide d'un réfractomètre différentiel Bellingham et Stanley thermostaté à 20° C, sur les solutions mêmes qui ont servi à mesurer le volume spécifique partiel du soluté. Dans le domaine de concentrations étudié, la variation d'indice de réfraction de la solution avec la concentration en soluté est linéaire (figure 7).

Les valeurs des incréments d'indices sont reportées pour les espèces étudiées dans le tableau 3.

Les grandeurs C et $\frac{\partial C}{\partial x}$ au ménisque ou au fond de la cellule sont mesurées sur les clichés agrandis environ 7 fois (fig. 8).

Par un choix judicieux de la vitesse de rotation, trois zones sont obtenues dans la cellule : une zone près du ménisque où la concentration de soluté diminue, une zone de concentration constante ($\frac{dn}{dx} = 0$) ou zone plateau et une zone près du fond de la cellule où la concentration en soluté augmente.

Soit C_p la concentration du soluté sur la zone plateau et C_M et C_f les concentrations de soluté au ménisque et au fond de la cellule :

$$C_M = C_p - \Delta C_M \quad \text{et} \quad C_f = C_p + \Delta C_f \quad \text{où} \quad \Delta C_M \text{ et } \Delta C_f$$

sont proportionnelles aux aires A_m et A_f hachurées sur la fig. 8.

Soit $\Delta C_M = k_1 A_m$ et $\Delta C_f = k_1 A_f$. Les aires A_m et A_f sont mesurées par planimétrie (à l'aide d'un planimètre OTT).

La variation de concentration au ménisque et au fond de la cellule, soit $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{m \text{ ou } f}$ est proportionnelle à $\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_{m \text{ ou } f} = y_{m \text{ ou } f}$

soit $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_m = k_2 y_m$ et $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_f = k_2 y_f$

Si y_m peut être mesuré avec une assez bonne précision, y_f est déterminé avec une grande incertitude par suite de la forme de la courbe $\frac{dn}{dx}$ au voisinage du fond de la cellule. Les mesures ont donc été principalement effectuées au ménisque.

Les constantes k_1 et k_2 dépendent des caractéristiques

optiques de la machine, de l'agrandissement et de l'incrément d'indice $\frac{dn}{dc}$.

Au ménisque, la relation de SVEDBERG s'écrit :

$$M = \frac{RT}{(1-\bar{v}\rho_o)} \quad \frac{(dc/dr)_m}{\omega^2 r_m (C_p - \Delta C_M)}$$

Soit $M(1 - \bar{v}\rho_o) C_p - M(1 - \bar{v}\rho_o) \Delta C_M = \frac{RT}{\omega^2 r_m} \left(\frac{dc}{dr}\right)_m$

En portant $\frac{RT}{\omega^2 r_m} \left(\frac{dc}{dr}\right)_m$ en fonction de ΔC_M, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à $M(1 - \bar{v}\rho_o)C_p$.

Si s est le coefficient de sédimentation du soluté, la concentration sur la zone plateau en fonction du temps est égale à

$$C_p = C_o e^{-2\omega^2 st} \qquad (26)$$

Dans le cas du ψ métatungstate, une première détermination approximative du coefficient de sédimentation a été effectuée par vitesse de sédimentation, le rotor tournant à 52000 tr/mn. On a trouvé s = 3,44 svedbergs, ce qui, pour une centrifugation à 36000 tr/mn durant 40 mn donne une différence relative entre C_p et C_o inférieure à 2 %. C_p a donc toujours été assimilé à C_o, cette différence étant inférieure à la précision des mesures.

c) Résultats

Pour les différents isopolytungstates étudiés, les courbes donnant les variations du facteur $\frac{RT}{\omega^2 r_m} \left(\frac{dc}{dr}\right)_m = q_m$ en fonction de ΔC_m sont réunies sur les figures 9 et les résultats des calculs des masses molaires correspondantes sont reportées dans le tableau 3. (p. 25)

Pour les espèces où le plus grand nombre de déterminations ont été faites (ψ méta, W_y, W_x), il n'y a pas de va-

riation systématique de la masse molaire avec la concentration, ce qui indique que les écarts trouvés entre les différentes valeurs de M sont essentiellement dus aux incertitudes expérimentales qui interviennent principalement au cours du dépouillement des clichés (mesure de y_m et de l'aire A_m) et au cours de la mesure de la variation d'indice de réfraction avec la concentration.

Pour le métatungstate, la masse molaire moyenne trouvée expérimentalement (2862) est en bon accord avec la masse molaire calculée (2848) de l'ion. Le métatungstate étant un dodécatungstate, on peut conclure que les quatre ions : ω métatungstate, W_y, W_x et paratungstate B, dont les masses molaires sont voisines de celle du métatungstate à 4 % près (valeur inférieure à la précision de la méthode) sont des dodécatungstates.

4 - Comparaison avec les méthodes électrochimiques

Le nombre d'atomes W contenus dans une molécule d'isopolytungstate réductible électrochimiquement peut être déduit de la courbe d'équilibre d'oxydoréduction obtenu entre les diverses espèces réduites de ce polyanion.

Soit W_n un polytungstate contenant n atomes de tungstène et x le nombre moyen d'électrons fixés par tungstène au cours d'une étape de réduction réversible, cette réversibilité étant prouvée par polarographie à variation linéaire de potentiel.

x est obtenu en dosant manganimétriquement la normalité réductrice d'une solution de W_n réduit et en dosant la concentration en tungstène de cette même solution par gravimétrie de WO_3.

Au fur et à mesure de la réduction électrochimique de la solution, le potentiel d'une électrode d'oxydoréduction plongée dans la solution est égal à $E = E^\circ + \frac{0,06}{m} \log \frac{(Ox)}{(Rd)}$ ou

(Ox) et (Red) représentent les concentrations des formes oxydées et réduites du polyanion, les coefficients d'activités des deux espè-

ESPECES	MILIEU	$w_{t/mn}$	$1 - \bar{v}\varrho_o$	dn/dc	10^2Co g/cm^3	M
méta	Na Cl 0,2 M	36000	0,905	0,103	1,87	2775
	"	"	"	"	1,308	2940
Ψ méta	Na Cl 0,2 M	"	0,825	0,104	1	2920
					0,75	2650
					0,5	2790
					0,25	2720
					1	2813
W_Y	Na Cl 0,2 M HCl 0,1 M	"	0,853	0,0815	1,3	2870
					1	2720
					1	3280
					0,75	3000
					0,5	2770
					0,25	2720
W_X	Na Cl 0,2 M	"	0,814	0,097	1	2490
					0,8	2700
					0,8	2590
					0,5	2845
					0,25	2800
Para B	Li Cl 0,2 M	"	0,788	0,099	1	2540
					0,75	2810
					0,5	2920
Para A	Na Cl 0,5 M	40000	0,780	0,0879	3,3	1515
					1	1625

TABLEAU 3

ces étant supposés égaux, et m le nombre d'électrons fixés par mole de W_n ; la différence entre les potentiels obtenus au quart de la réduction et à la moitié de la réduction est égal à :

$$E\,\tfrac{1}{4} - E\,\tfrac{1}{2} = \frac{0,06}{m} \log \frac{\frac{3}{4}}{\frac{1}{4}}$$

Soit $E\,\frac{1}{4} - E\,\frac{1}{2} = \frac{28,6}{m}$ mV ce qui permet de déterminer m et par suite n puisque $x.n = m$.

Cette méthode a été appliquée au cas des polytungstates Y et X et au métatungstate. Pour ces trois polytungstates, il a été montré que la première étape de réduction était réversible (cf chap. 4 et 5 et (11), les degrés de réduction obtenus étant de 0,083 électron par tungstène pour le tungstate Y et 0,167 électron par tungstène pour le tungstate X et le métatungstate.

La courbe d'oxydoréduction du Y montre qu'il se réduit avec fixation de un électron par mole d'isopolytungstate (chap. 4).

Soit $\frac{1}{12} . n = 1$ d'où $n = 12$.

De même les polytungstates X et méta se réduisent avec fixation de deux électrons par mole d'isopolytungstate.

Soit $0,167 . n = 2$ d'où $n = 12$ également

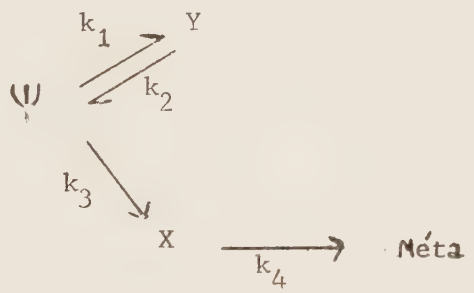
Les condensations déterminées par cette méthode sont en bon accord avec celles obtenues par ultracentrifugation.
Cette méthode n'est pas applicable au cas du (ψ) métatungstate dont le premier stade de réduction n'est pas réversible (cf chap. 3).
De même la réduction du paratungstate B étant totalement irréversible, et le paratungstate A n'étant pas réductible, la méthode électrochimique n'est pas utilisable pour ces ions.
La condensation de l'ion (ψ) métatungstique étant la plus controversée (6 par cryoscopie (8) et 24 et 12 par ultracentrifugation (26)) une comparaison entre les condensations du (ψ) métatungstate et les

autres polytungstates a été essayée par étude des équilibres en solution des différentes espèces.

5 - Transformations $\Psi \longrightarrow Y$ et $Y \longrightarrow \Psi$

A pH$>$3, une solution de tungstate Y évolue rapidement en donnant du Ψ métatungstate, mis en évidence polarographiquement. Inversement, une solution de Ψ métatungstate chauffée entre pH 2 et pH 3 se transforme partiellement en tungstate Y, mis en évidence également par polarographie.

D'autre part, il a été montré que Ψ se transforme à la longue à pH $<$ 5 en métatungstate en passant par l'intermédiaire X (25). Dans ce domaine de pH, le tungstate donne lieu à l'ensemble des réactions suivantes :



Les constantes de vitesse k_1 k_2 k_3 et k_4 ont été déterminées à pH 2 et à 80° C, les concentrations des espèces étant mesurées par polarographie à pH 4 et à 0° C, température suffisante pour tremper le système et empêcher son évolution au cours de l'analyse polarographique. A ce pH Y présente deux vagues de 1 e de $E_{\frac{1}{2}} = -0{,}42$ V et - 0,65 V et le méta deux vagues de deux électrons (- 0,62 et - 0,80 V) (fig. 10). Un mélange des quatre espèces ne peut pas être analysé sur le même polarogramme, les $E_{\frac{1}{2}}$ étant trop rapprochés les vagues sont mal définies. Par contre, un mélange de Ψ et de Y ne présente qu'une vague à - 0,15 V et une à - 0,39 V correspondant au Y et une à - 0,56 V correspondant à la première vague du Ψ . La hauteur de la première vague de ce polarogramme, mesurée à - 0,25 V donne la concentration en tungstène sous forme Y, la concentration en Ψ pouvant être mesurée par différence ou par la hauteur de la vague de $E_{\frac{1}{2}} = -0{,}56$ V.

De même, la première vague de X étant plus positive que celle du méta, on peut doser la proportion de X dans un mélange avec du méta

par la mesure de la hauteur de cette première vague dans le polarogramme du mélange.

a) Détermination de la vitesse de transformation de X en méta à pH 2 et à 80° C

L'étude par spectrophotométrie U.V. de la réaction tungstate X ——> métatungstate effectuée à 50° C entre pH 3 et 4,7 (25) a montré que la réaction est du premier ordre par rapport au tungstate X et la constante de vitesse est indépendante du pH. L'indépendance avec le pH s'explique par le même rapport P/n de formation des deux ions à partir de l'ion WO_4^{--} (cf introduction).

L'étude a été reprise à pH 2 et à 80° C par dissolution de X dans un tampon sulfurique à différentes concentrations initiales $|X|_o$ en isopolytungstate X, les concentrations des espèces étant mesurées ici polarographiquement.
Les courbes $\log \frac{|X|_o}{|X|}$ sont des droites (fig. 11) donc la réaction est bien du premier ordre par rapport à X. La constante de vitesse déterminée pour la réaction du premier ordre est égale à

$$k_4 = 1,03\ 10^{-2}\ mn^{-1}$$

On vérifie bien que cette valeur ne dépend pas de la concentration initiale en X_o choisie.

b) Détermination de la constante de vitesse k_3 de la réaction $\Psi \longrightarrow X$

A partir de Ψ , dans une zone de pH ou Y n'apparaît pas à 80° C (pH > 3), la vitesse d'apparition de X est déterminée par la mesure de la hauteur de la première vague polarographique du mélange.
Dans la suite des deux réactions successives $\Psi \xrightarrow{k_3} X \xrightarrow{k_4}$ méta et dans l'hypothèse où la réaction $\Psi \longrightarrow X$ est d'ordre 1, la concentration maximum $|X|_{max}$ en X est donnée par la relation :

$$|X|_{max} = |\Psi|_o \left(\frac{k_4}{k_3}\right)^{\frac{k_4}{k_3 - k_4}} \quad (35)$$ où $|\Psi|_o$ désigne la concentration initiale en Ψ .

A pH 3,4 et à pH 4, les concentrations $|X|_{max}$ obtenues à partir de concentrations identiques $|U|_o$ sont sensiblement égales (fig. 12), ce qui indique que la réaction ne doit pas dépendre du pH. Ceci est conforme au fait que les deux ions U et X sont obtenus pour le même rapport $P/n = 1,5$, de même que le métatungstate et par suite il n'y a pas échange de protons au cours de la transformation.

Compte tenu que $k_4 = 1,03\ 10^{-3}\ mn^{-1}$, la constante k_3 est trouvée égale à $8\ 10^{-3}\ mn^{-1}$ soit un temps de demi-réaction égal à 87 mn.

L'hypothèse d'ordre 1 par rapport à U pour la réaction U ⟶ X peut être justifiée à posteriori par le même degré de condensation des ions U et X comme X et méta.

c) Détermination des constantes k_1 et k_2

Y n'apparaît à partir de U qu'à température $> 60°$ C et à $2 < pH < 3$. Comme le temps de demi-réaction de la transformation U ⟶ X est de l'ordre de une heure, on doit tenir compte de celle-ci dans l'étude de la réaction U ⟶ Y.

Le dosage polarographique du mélange des trois espèces étant très peu précis, la réaction U ⟶ Y a été étudiée au voisinage de $t = 0$ par la mesure de la vitesse d'apparition de Y pour une concentration initiale donnée en U ; de même la vitesse de Y ⟶ U a été étudiée au voisinage du temps 0 par la mesure de la vitesse d'apparition de U à partir d'une concentration initiale connue en Y.

Dans un tampon sulfurique de pH 2 maintenu à 80° C dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, la quantité de U ou de Y cristallisé nécessaire pour obtenir la concentration initiale C_o désirée est dissoute.

Puis, toutes les quatre minutes, un échantillon de la solution est prélevé et est versé immédiatement dans du tampon formique à pH 4 dégazé et à 0° C de façon à tremper le système. La hauteur de la vague polarographique mesurée à - 0,25 V permet de calculer la con-

centration en espèce Y présente dans la solution.

Pour la réaction $(W) \longrightarrow Y$, la vitesse initiale v_o de la réaction est égale à $v_o = k_1 |(W)|^n_o$ ou $|(W)|_o$ est la concentration initiale en (W) métatungstate, et n l'ordre de la réaction par rapport à (W), le pH étant constant. De même, pour la réaction $Y \longrightarrow (\Psi)$, la vitesse initiale est égale à $v'_o = k_2 |Y|^m_o$ ou m est l'ordre de la réaction par rapport à Y, à pH constant. En fonction des concentrations initiales en tungstène, les vitesses initiales des réactions sont reportées dans le tableau 4. (p. 32)

Pour les deux réactions $(W) \longrightarrow Y$ et $Y \longrightarrow (\Psi)$ les rapports $\frac{v_o}{c_o}$ de la vitesse initiale de la réaction à la concentration initiale sont sensiblement constants lorsque la concentration varie, ce qui est en accord avec des réactions du premier ordre dont les constantes de vitesse moyenne sont égales à :

$$k_1 = 2,7\ 10^{-2}\ mn^{-1}$$

$$k_2 = 5\ 10^{-3}\ mn^{-1}$$

Comme au même pH et à la même température Y se forme à partir du (W) et (Ψ) se forme à partir de Y par des réactions du 1er ordre de constantes de vitesse k_1 et k_2, les deux espèces doivent conduire à un équilibre de constante

$\frac{k_1}{k_2} = 5,2$, équilibre qui n'est pas modifié quand la concentration varie.

Ceci est en faveur d'un même degré de condensation pour les deux espèces, ce qui est conforme aux mesures de centrifugation.

Il faut remarquer cependant que cet équilibre est métastable car dans ce domaine de pH la seule espèce thermodynamiquement stable est le métatungstate et on observe effectivement une évolution du système vers le méta avec le temps.

d) Etude qualitative de l'influence du pH et de la température sur l'équilibre Ψ $\rightleftharpoons$ Y

Un abaissement de la température est en faveur de l'espèce Ψ métatungstique et inversement à pH 2 une solution de Ψ métatungstate portée à ébullition donne presque quantitativement l'espèce Y.

D'autre part, une élévation de pH est en faveur, quelque soit la température, de l'espèce Ψ et à pH $>$ 3 le tungstate Y ne peut être préparé. La transformation Y $\longrightarrow$ Ψ est cependant suffisamment lente à 0° C pour que Y puisse être polarographié à pH 4, mais la solution ne peut être conservée.

e) Justification des modes de préparation du Ψ métatungstate et du tungstate Y de potassium

La réaction Para A $\longrightarrow$ Ψ est lente et consomme des protons. Il est donc avantageux, afin de l'accélérer et de la déplacer complètement en faveur du Ψ , de l'effectuer à chaud (80° C par exemple) et d'acidifier à un pH plus bas que le pH théorique de formation du Ψ , soit 1,5 environ.

L'étude précédente montre qu'à ce pH et à cette température, les deux espèces Ψ et Y sont en équilibre métastable. La présence de l'ion Y est d'ailleurs visible à l'oeil, la solution de tungstate acidifiée à chaud à pH 1,5 étant jaune comme la solution de tungstate Y, alors que la solution de Ψ est incolore.

Le sel de potassium du Ψ métatungstate est très peu soluble, même à chaud, alors que celui de Y est très soluble. Par action de KCl cristallisé sur la solution à 80° C, l'espèce Ψ métatungstique précipite, l'équilibre Ψ $\rightleftharpoons$ Y est déplacé en faveur du Ψ si bien qu'on recueille la presque totalité du tungstate sous forme Ψ . La précipitation de Ψ doit être effectuée immédiatement après acidification afin d'empêcher les réactions Ψ $\longrightarrow$ X $\longrightarrow$ méta.

Co	V_o	$\frac{V_o}{Co}$
$12\ 10^{-2}$ Ml^{-1}	$28,8\ 10^{-4}$ mole l^{-1} s^{-1}	$2,4\ 10^{-2}$ mn^{-1}
$10\ 10^{-2}$	23 "	2,3 "
$7,5\ 10^{-2}$	18 "	2,4 "
$6\ 10^{-2}$	18 "	3 "
$5\ 10^{-2}$	15,5 "	3,1 "
$3\ 10^{-2}$	9,15 "	3,05

C'_o	V'_o	$\frac{V'_o}{Co}$
$12\ 10^{-2}$	$67,2\ 10^{-5}$	$5,6\ 10^{-5}$
$10\ 10^{-2}$	49 "	4,9 "
7,5 "	36,8 "	4,9 "
6 "	28,2 "	4,7 "
3 "	14,7 "	4,9

Co : concentration initiale en W sous forme Ψ

C'_o: " " " " Y

V_o : vitesse d'apparition de Y dans la réaction pseudo-Y

V'_o: vitesse de disparition de Y dans la réaction Y-pseudo

TABLEAU 4

Les sels de potassium de ces deux derniers composés sont d'ailleurs très solubles et ne tendent donc pas à précipiter s'ils se forment.

Pour obtenir Y, il faut au contraire déplacer l'équilibre $\Psi \rightleftharpoons$ Y vers la droite et par suite augmenter encore la température et diminuer le pH. La solution est donc acidifiée à 2 H^+/W et portée à l'ébullition.
Y est alors formé quantitativement en solution.

Le sel de potassium de Y étant très soluble, il ne peut être précipité à chaud ; d'autre part, le refroidissement de la solution ne doit pas être lent sinon la transformation $\Psi \longrightarrow$ Y apparaît. Le système est donc trempé à 0° C (cf mode opératoire). Dans ces conditions, la solution n'évolue pas et le sel de K de Y peut être précipité à l'aide d'une solution saturée et froide de KCl.

6 - Formules des isopolytungstates

A partir de l'analyse élémentaire et de la détermination de la masse molaire des composés, les formules suivantes ont été déduites :

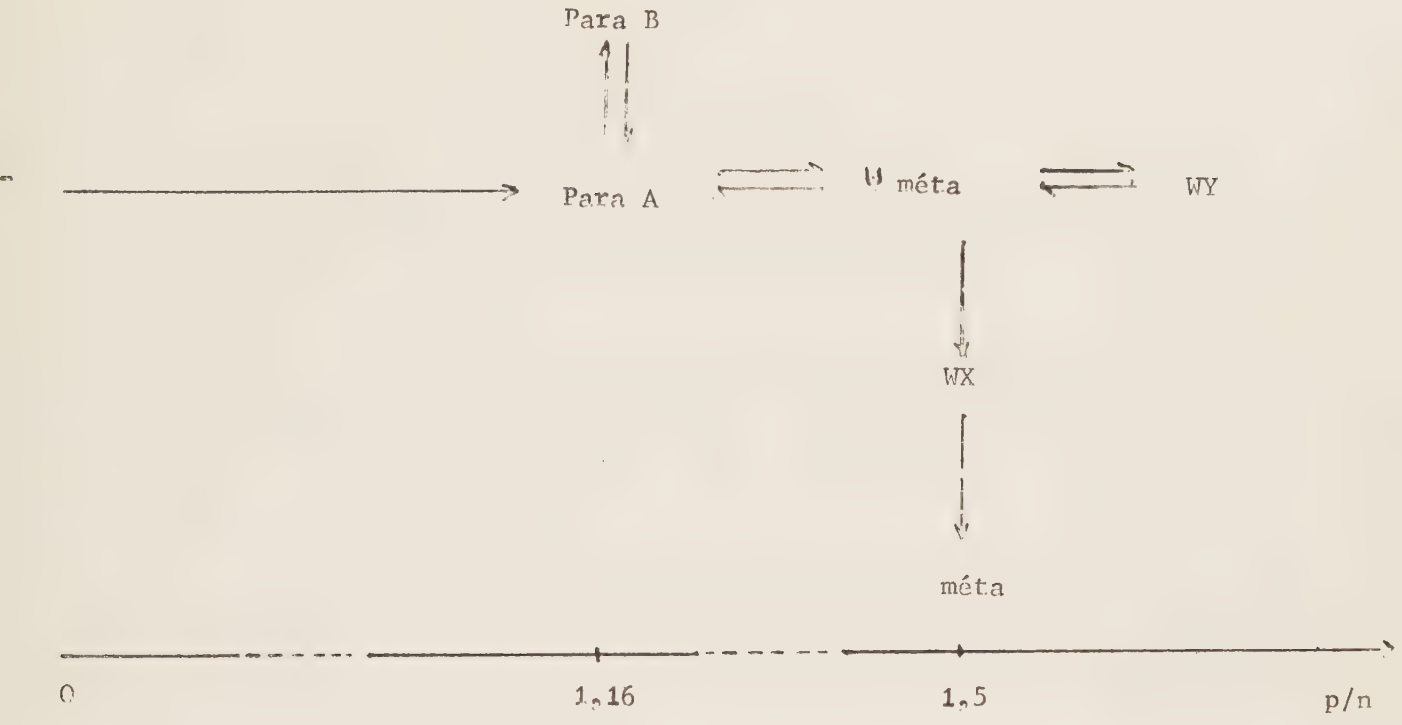
- Paratungstate A : $(H\,W_6\,O_{21})\,Na_5,\,14\,H_2O$
- Paratungstate B : $(W_{12}\,O_{41})\,Na_{10},\,28\,H_2O$
- Ψ métatungstate : $(W_{12}\,O_{39})\,H\,M_5,\,17\,H_2O$ (M = 93 % K et 7 % Na)
- Tungstate Y : $(H\,W_{12}\,O_{39})\,K_5,\,4\,H_2O$
- Tungstate X : $(W_{12}\,O_{39})\,Cs_5\,K,\,16\,H_2O$

sans distinction des molécules d'eau de cristallisation des molécules d'eau de constitution.

7 - Relations entre les différents isopolytungstates

Les relations en solution entre les polytungstates

peuvent se résumer sur le tableau 5.



A l'état solide, toutes les espèces sont stables. En solution, seul le métatungstate est thermodynamiquement stable et a pu de ce fait être étudié au point de vue électrochimique (11-12-13). Cependant, les vitesses d'évolution des espèces en métatungstate étant relativement lentes (t ½ de la transformation X ——— méta de 1 h à 80° et pH 2), les propriétés électrochimiques des autres isopolytungstates peuvent être étudiées en se plaçant dans des conditions opératoires telles que l'on puisse négliger l'évolution spontanée (en opérant notamment à basses températures).

CHAPITRE II

PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES PARATUNGSTATES

Dans le chapître précédent, nous avons vu que l'acidification de l'ion WO_4^{--} au rapport p/n = 1,16 conduisait à deux isopolyanions appelés paratungstates A et B. Le pH de la solution ainsi obtenue est environ 6.

Le polarogramme sur goutte de mercure d'une solution tungstique dans un tampon de pH 6, qu'elle soit préparée à partir de tungstate WO_4^{--} ou de paratungstate A, ne donne pas de vague de réduction.
A pH moins élevé, il apparaît rapidement des vagues de réduction appartenant aux autres isopolytungstates (U métatungstate notamment), ce qui confirme la grande réactivité du paratungstate A.

Le paratungstate B, polarographié vers pH 6, présente au contraire une vague de réduction de potentiel de demi-vague $E_{\frac{1}{2}} = -1,08$ V. Si l'on diminue le pH, le $E_{\frac{1}{2}}$ de cette vague augmente et passe à - 0,87 V à pH 4 (fig. 13) et - 0,75 V à pH 3, mais il n'apparaît aucune vague des autres isopolytungstates. La solution peut être conservée plusieurs heures à 0° C entre pH 3 et 6 sans qu'il y ait transformation du polarogramme. Le paratungstate B est donc beaucoup moins réactif que le paratungstate A. Ceci est en accord avec l'étude de la réactivité des tungstates vis-à-vis du pyrocatéchol (16) : le monotungstate et le paratungstate A sont labiles et forment un complexe immédiat avec ce réactif alors que le paratungstate B réagit très lentement.

Comparée aux vagues du métatungstate, la hauteur de la vague du para B correspond à la fixation de 18 électrons environ par mole de polyanion, donc pour 12 atomes de tungstène (fig. 12).

L'utilisation de la polarographie à variation linéaire de potentiel montre que l'étape de réduction est irréversible. Afin de vérifier le nombre d'électrons échangés, la réduction électrolytique du para B a été effectuée à pH 6 en tampon succinique sur cathode de mercure à - 1,2 V. Le sel de sodium du para B étant très peu soluble, le tampon utilisé est au lithium, la concentration en W pouvant alors monter jusqu'à 6 10^{-2} mole/litre.

La réduction s'accompagne d'une coloration brune de la solution et d'une précipitation du dérivé réduit marron. En suivant par polarographie le comportement de la solution en cours d'électrolyse, on constate que la hauteur de la vague cathodique, proportionnelle à la concentration en para B non réduit restant en solution, diminue linéairement avec le degré de réduction et s'annule lorsque le polyanion a fixé 17 électrons environ (fig. 14).

Si l'on abandonne sous argon la solution ainsi réduite, le précipité se dépose complètement dans une solution surnageante pratiquement incolore et dont le polarogramme confirme l'absence de tungstène.

Le précipité est filtré sous argon, lavé à l'eau et séché à l'acétone désaérés. Pour mesurer le degré de réduction, le précipité est mis en suspension dans l'acide sulfurique 0,5 M désaéré, et oxydé par une solution de $KMnO_4$ 1 N ; le tungstène est ensuite dosé par gravimétrie après précipitation par la cinchonine en milieu acide. Le résultat montre que le produit est réduit à 17 électrons pour 12 atomes de W.

Afin de vérifier si le produit réduit obtenu a conservé la structure paratungstique B, il est mis en suspension dans du tampon pH 6 et oxydé par l'eau de brome : le précipité se décolore et se solubilise en même temps. La solution limpide et décolorée donne alors un polarogramme qui est celui du para B : ainsi, au cours de la réduction le polyanion a fixé 17 électrons sans que la structure paratungstique soit détruite.

Le dérivé réduit du para B est insoluble dans l'eau

et dans tous les tampons ; il est soluble dans HCl concentré mais la solution est instable : initialement brune elle devient rapidement bleu foncé puis se décolore complètement. Le polarogramme final est alors celui du tungstate dans le même milieu.
On peut interpréter cette évolution par une réduction des protons de l'acide par le para B réduit. Celui-ci, en s'oxydant, donnerait le para B non réduit qui se dépolymérise en milieu HCl concentré pour donner finalement les oxychlorures de tungstène.

Le dérivé réduit du para B est également soluble dans l'hydroxyde de tétraméthylammonium en donnant une solution brune stable présentant un polarogramme constitué d'une vague anodique de $E_{\frac{1}{2}} = -0,7$ V (fig. 15).
En polarographie à variation linéaire de potentiel sur goutte de mercure stationnaire, il lui correspond un pic de potentiel $E_p = -0,55$ V et un épaulement à $-0,7$ V montrant que cette vague est certainement la superposition de plusieurs vagues mal séparées. Il n'y a pas de pic cathodique en retour ; l'échange électronique est donc irréversible.
Après réoxydation du dérivé réduit dans l'hydroxyde de tétraméthylammonium par l'eau de brome et acidification de la solution jusqu'à pH 5-6 par de l'acide acétique, on obtient un polarogramme avec une vague cathodique unique au même potentiel que celle du para B, mais moins nette. Il semble donc que dans ce milieu, il n'y ait pas décomposition du dérivé réduit du para B et qu'il conserve sa structure.

Afin de déterminer la nature du dérivé réduit insoluble, on a essayé de l'analyser. Pour cela, il a été mis en suspension dans l'eau et oxydé par de l'eau oxygénée. Ceci entraîne sa solubilisation. Sur la solution obtenue, le dosage du sodium et du lithium par spectrophotométrie d'absorption atomique, ainsi que du tungstène, montre qu'il n'y a pas de lithium et que le rapport $\frac{Na}{W}$ est inférieur à $2\ 10^{-2}$.
Le dérivé réduit du para B ne contient donc pas de cations alcalins (les seuls pouvant exister de par la préparation étant Li et Na). Par suite, ce ne peut être qu'un oxyde hydraté dont on peut tirer une formule approchée à partir de l'équation de formation :

$$W_{12}O_{41}^{10-} + 17\,e + 27\,H^{+} \longrightarrow H\,W_{12}O_{27},\ x\,H_2O$$

L'étude des propriétés électrochimiques des isopolytungstates de rapport p/n $\leqslant$ 1,16 a donc montré qu'un seul d'entre eux était réductible : le paratungstate B, le dérivé réduit correspondant ayant fixé environ 17 e^- dans sa structure sans décomposition de celle-ci bien qu'il puisse quand même y avoir des modifications locales dans les liaisons, l'étape de réduction étant irréversible.

Les polytungstates de rapport p/n $>$ 1,16 ayant des propriétés électrochimiques très différentiées, seront étudiés dans des chapîtres différents.

CHAPITRE III

PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DE L'ION Ψ METATUNGSTIQUE

INTRODUCTION

Entre pH 2 et 6,5, Ψ est réductible à l'électrode à goutte de mercure. Le polarogramme (fig. 16) est constitué de deux vagues A et B, de hauteurs égales, suivies d'une grande vague pratiquement confondue avec la réduction des protons. La variation des potentiels de demi-vague $E_{\frac{1}{2}}$ avec le pH est linéaire (fig. 17) dans ce domaine de pH.

L'allure du polarogramme de Ψ est influencée par les caractéristiques du capillaire de mercure utilisé.

A) INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES DE L'EQUATION DE ILKOVIC SUR LA HAUTEUR DES VAGUES A ET B

Rappelons que le courant de diffusion i est exprimé par la relation suivante pour une goutte de mercure en expansion (36) :

$$i = kn\ F\ c\ D^{\frac{1}{2}}\ m^{2/3}\ t^{1/6}$$

où k est une constante, F le Faraday, c la concentration de l'espèce électroactive, D le coefficient de diffusion de l'espèce, m le flux de mercure (exprimé en gramme par seconde) et t le temps de vie des gouttes de mercure (exprimé en secondes) et n le nombre d'électrons échangés.

Comme le flux de mercure m est proportionnel à la hauteur corrigée h de mercure et que le temps de vie des gouttes est inversement proportionnel à cette hauteur, le courant de réduction est proportionnel à $\sqrt{h}$ dans le cas d'un courant de diffusion pure.

A pH $>$ 4 la hauteur de la vague B croît plus vite que $\sqrt{h}$; à pH $<$ 4 il apparaît une nouvelle vague M (fig. 18) de $E_{\frac{1}{2}} = -0,72$ V à pH 2,5, lorsque h augmente. Les vagues B ou M ne sont donc pas des courants de diffusion pure.

Les polarogrammes sont effectués à 20° C dans des tampons formiate ou acétate de sodium 0,5 M, Na Cl 0,5 M, acidifiés au pH désiré. La hauteur de la colonne de mercure peut varier de 30 à 80 cm et pour le capillaire utilisé le débit de mercure est de 4,35 $mg.s^{-1}$ pour un temps de vie de 2 s et une hauteur de 80 cm et de 1,7 $mg.s^{-1}$ pour h = 30 cm et t = 2 s. Le temps de vie des gouttes peut être imposé par un marteau commandé par un électro-aimant.

1) Influence de la concentration en W

La hauteur de mercure est maintenue constante à 80 cm. A pH 4 les hauteurs des vagues A et B varient proportionnellement à la concentration en tungstène jusqu'à $C_W = 12\ 10^{-3}$ M l^{-1} pour la vague A et $7\ 10^{-3}$ M l^{-1} pour la vague B. Au-dessus de ces concentrations, les hauteurs varient moins vite que la concentration (fig. 19).

A pH 2,5, pH pour lequel la vague M apparaît, la vague A et la somme des hauteurs des vagues A + B + M varient proportionnellement à la concentration en tungstène dans le même domaine de concentration.

2) Influence du temps de chute des gouttes de mercure (t s)

La hauteur de mercure est fixée à 40 cm et la concentration en tungstène égale à $6\ 10^{-3}$ M l^{-1}. Pour les deux vagues A et B les courbes $\log i = f\left[\log (t)\right]$ sont des droites de pente voisine de 0,17 (fig. 20). La loi de variation du courant avec t est donc de la forme :

$$i = k\ t^{1/6}$$

3) Influence de la hauteur de mercure à temps de chute constant

A pH 4, pour $C_w = 6\ 10^{-3}$ M l^{-1} et t = 2 s, les courbes log i = f (log h) sont des droites (fig. 21). Pour la vague A, la pente est de 0,76 soit $\simeq$ 2/3 tandis que pour la vague B la pente est de 1,06.

A pH 2,5 et pour les mêmes caractéristiques que ci-dessus, le courant au niveau des vagues A, B ou M est tel que log i = k (log h) avec k = 0,84 pour la vague A, 0,74 pour la vague B et 1,16 pour la vague M (fig. 21 bis).
Comme le flux de mercure m est proportionnel à la hauteur de la colonne, on peut conclure que le courant, au niveau de la vague A, obéit à la relation :

$$i_A = k\ t^{1/6}\ m^{2/3}$$

alors qu'au niveau de la vague M la relation devient :

$$i_M = k'\ t^{1/6}\ m^{7/6}$$

La vague A est donc une vague de diffusion obéissant à l'équation d'Ilkovic tandis que la vague B à pH $>$ 4 ou M à pH $<$ 4 possède les caractères d'un maximum de deuxième espèce tel que l'a étudié KOBACK (37).

4) Influence d'un suppresseur de maximum

Pour une hauteur de mercure de 80 cm et un temps de chute de 2 s, caractéristiques du capillaire qui entraînent l'apparition de la vague M à pH 2,5, une concentration de $7\ 10^{-6}$ M l^{-1} de Triton X suffit à faire disparaître la vague M (fig. 18).
La méthyl cellulose ou la gélatine ont le même effet sur cette vague.

En accord avec la dépendance de la hauteur du maximum de deuxième espèce avec le flux de mercure, on ne doit pas observer

de tels phénomènes sur goutte stationnaire. L'étude du mécanisme de réduction de Ψ par polarographie à variation linéaire de potentiel sur goutte stationnaire ne met effectivement pas en évidence de pic de réduction correspondant à la vague M à pH 2,5 (cf paragraphes suivants).

5) Comparaison avec les polarogrammes des autres isopolytungstates et des hétéropolytungstates

Les chapîtres suivants, concernant les propriétés électrochimiques de X et de Y montreront l'existence de tels maximums dans les polarogrammes de ces composés.

Dans le cas du métatungstate, J.P. LAUNAY (12) avait signalé que la vague B était plus grande que la vague A dans certaines conditions et avait attribué ce fait à une dismutation du composé réduit à 4 $\bar{e}$ formé au niveau de la vague B, en composé réduit à 6 $\bar{e}$. Il n'avait cependant pas pu mettre en évidence un caractère cinétique à cette vague. En utilisant un débit de mercure suffisamment faible et en ajoutant à la solution de métatungstate à polarographier une substance tensio-active comme le Triton X, les deux vagues A et B deviennent égales (fig. 22).
Il en résulte que la différence des hauteurs de ces deux vagues est due à l'existence d'un maximum de deuxième espèce.

Enfin, le phénomène existe également dans les polarogrammes des hétéropolytungstates comme le 12 tungstosilicate (fig. 23) où il apparaît une vague supplémentaire de $E_{\frac{1}{2}} = -0,65$ V à pH 2,5 lorsque le débit de mercure devient suffisant. Cette vague disparaît par action de la gélatine ou du triton X.

Dans l'analyse des iso ou hétéropolytungstates par polarographie sur goutte de mercure, il est donc nécessaire de travailler avec des capillaires de faible débit de mercure afin que ces maximum n'apparaissent pas. En particulier, il n'est pas recommandé d'utiliser le montage d'électrode à gouttes frappées qui accentue le phénomène. Dans notre étude, nous avons conservé une hau-

teur de 40 cm avec le capillaire utilisé pour analyser les différents stades de réduction.

B) PREMIER STADE DE REDUCTION DE Ψ

1) Polarographie à variation linéaire de potentiel de Ψ_o

Sur goutte de mercure stationnaire, l'allure du polarogramme dépend de la vitesse de balayage v ; l'influence de v est étudiée à pH 4, entre - 0,1 et - 0,65 V (palier de la vague A).

a) Aux faibles vitesses de balayage, on observe dans la partie cathodique un seul pic de réduction A_r ayant l'allure d'un pic de diffusion (fig. 24). Pour des vitesses de balayage comprises entre 0,05 et 0,5 Vs^{-1} la hauteur de ce pic est proportionnelle à $\sqrt{v}$ et le potentiel de pic, E_p = - 0,6 V est plus négatif que le $E_{\frac{1}{2}}$ de la vague A (≃ 0,56 V) au même pH. Le pic a donc les caractères d'un pic de diffusion et il traduit à l'électrode la réaction

$$\Psi_o \longrightarrow \Psi_{réduit}$$

L'électrolyse à potentiel contrôlé montrera que le nombre d'électrons fixés est 2, par suite la réaction observée est donc :

$$\Psi_o + 2\,\bar{e} \longrightarrow \Psi_{II}$$

Aux vitesses de balayage supérieures à 0,5 V s^{-1}, il apparaît à - 0,52 V un nouveau pic A_r^a d'allure symétrique. Au fur et à mesure que v_r croît, la hauteur de ce nouveau pic augmente aux dépens du précédent et il subsiste seul à partir de v_r = 30 V s^{-1} (fig. 25).

La hauteur de ce pic, mesurée aux vitesses comprises entre 5 et 50 V s^{-1} varie proportionnellement à la vitesse de balayage. Il a

donc les caractéristiques d'un pic d'adsorption ; le potentiel du pic d'adsorption étant moins négatif que celui de diffusion, l'espèce adsorbée est la forme réduite, l'adsorption diminuant l'énergie nécessaire à la réduction (38-39). Au niveau de ce pic d'adsorption la réaction observée est donc :

$$\Psi_o + 2\,\bar{e} \longrightarrow \Psi_{II\ ads.}$$

b) Dans la partie anodique du polarogramme, pour les vitesses de balayage inférieures à 0,5 V s^{-1}, au pic de réduction A_r^d correspond un pic d'oxydation A_o^d de même allure et dont le potentiel est - 0,56 V (fig. 24). Un deuxième pic d'oxydation nôté A'^d_o apparaît à - 0,44 V. Lorsque la vitesse de balayage augmente, le pic A_o^d se déforme tandis que le rapport des hauteurs des pics A'^d_o et A_o^d diminue.

Pour $v > 10$ V s^{-1} le pic A'^d_o n'est pratiquement plus observable et il n'existe dans la partie anodique qu'un seul pic A_o^a d'allure symétrique, de potentiel - 0,5 V et dont la hauteur varie proportionnellement à la vitesse de balayage. Comme au cours de la réduction de Ψ_o il avait été formé le dérivé réduit adsorbé, le pic A_o^a correspond à la reoxydation de cette espèce.

L'adsorption de la forme réduite est favorisée par abaissement de la température. A 0° C et à pH 4 seul les pics dûs à la réaction électrochimique

$$\Psi_o + 2\,\bar{e} \rightleftharpoons \Psi_{II\ ads.}$$

sont observés, même aux vitesses très faibles.

A pH 6, limite supérieure de stabilité de l'éspèce non réduite, les potentiels des pics de réduction et d'oxydation

sont les suivants :

$$v < 0{,}5\ V\ s^{-1} \quad \begin{cases} A'^{c} & = \ - 0{,}[illegible]\ V \\ A_{c}^{d} & = \ - 0{,}75\ V \\ A'^{d}_{o} & = \ - 0{,}56\ V \end{cases}$$

$$v \geqslant 10\ V\ s^{-1} \quad \begin{cases} A_{r}^{a} & = \ - 0{,}65\ V \\ A_{c}^{a} & = \ - 0{,}65\ V \end{cases}$$

c) <u>Influence d'un temps de réduction θ sur la partie anodique du polarogramme</u>

A pH 4, pour v = 30 V s^{-1}, l'application d'un temps d'électrolyse θ croissant à - 0,65 V (0 < θ < 20 s) entraîne une déformation de la partie anodique du polarogramme ; le pic A_{c}^{a} diminue de hauteur quand θ augmente tandis qu'il apparaît à - 0,4 V un pic dont la hauteur croît avec θ.
La réduction réversible de Ψ_{o} en Ψ_{II} est donc suivie d'une réaction consécutive à l'electrode conduisant à un composé moins oxydable que Ψ_{II} noté Ψ'_{II}. Le degré d'avancement de cette réaction est d'autant plus important que le temps d'électrolyse au palier de A est grand.
Les produits de la réaction, observables lorsque θ > 1 s avec une vitesse de balayage ⩾ 10 V s^{-1}, le sont également aux vitesses de balayage inférieures à 0,5 V s^{-1} avec θ = 0, le temps pendant lequel l'électrode est soumise à un potentiel suffisant pour fabriquer Ψ_{II} augmentant au fur et à mesure que v diminue ; l'oxydation de ces produits donnent le pic A'^{c}_{o} de potentiel - 0,44 V (fig. 24) obtenu pour v = 0,05 V s^{-1}

Pour étudier cette réaction, les produits de réduction de ψ_o sont préparés par électrolyse au potentiel correspondant au palier de la vague A.

2) Réduction à potentiel contrôlé.
Préparation de ψ_{II}

Pour tous pH compris entre 3 et 6, l'intensité du courant de réduction sur cathode de mercure s'annule lorsqu'on a réduit 1 W sur 6 à l'état de valence V (le degré de réduction étant mesuré par coulométrie et par dosage rédox). On obtient de même, en mesurant par le procédé classique le potentiel rédox de la solution au cours de sa réduction, un saut de potentiel pour un degré de réduction de 1/6 Faraday par tungstène, c'est-à-dire lorsque l'anion a fixé 2 $\bar{e}$.

Cependant, la réduction électrolytique dans ces conditions ne présente pas les caractères de la réversibilité : à pH 4, la vague anodique de la solution réduite possède un E ½ moins négatif que la vague A de ψ_o (fig. 16 b). D'autre part, les courbes de potentiel rédox de la solution établies au cours de la réduction cathodique à - 0,65 V ne sont pas superposables à celles obtenues au cours de la réoxydation à - 0,1 V sur la même électrode de mercure, bien que le produit de réoxydation soit le ψ_o initial (caractérisable par son polarogramme).

A mesure que le pH augmente, la vague anodique de la solution réduite se dédouble et à pH 6 on obtient deux vagues anodiques de E ½ = - 0,57 V et - 0,74 V, - 0,74 V étant de plus le E ½ de la vague A de ψ_o à pH 6 (fig. 16 b'). Nous appellerons A_1 la vague de E ½ = - 0,74 V et A_2 la vague de E ½ = - 0,57 V A_1 étant attribuable à ψ_{II}, produit formé réversiblement à l'électrode et A_2 à ψ'_{II}.

3) Caractères des vagues A_1 et A_2 en polarographie classique

Lorsque le pH varie de 3 à 6,5, la hauteur totale

$A_1 + A_2$ ne varie pas, mais le rapprt A_2/A_1 varie. A_1 diminue de hauteur au profit de A_2 lorsque le pH décroît, et à 0° C on obtient un pK apparent (c'est-à-dire pH pour lequel les deux vagues ont la même hauteur) de $\simeq$ 6,5 (fig. 26). A pH $<$ 5, il ne reste pratiquement plus que A_2. Le rapport A_2/A_1 change aussi avec la température. A pH 6, il varie de 4 à 0° C à 0,71 à 20° C et 0,5 à 50° C, les transformations en fonction de la température étant réversibles. Le coefficient de température de l'ensemble des deux vagues A_1 et A_2 est environ 2 % par degré alors que celui de la vague A_1 est de 10 % par degré : l'ensemble des deux vagues anodiques correspondrait donc à un courant de diffusion, la vague A_1 n'étant pas régie par la diffusion.

Les courbes intensité-temps ont une allure normale pour les deux vagues A_1 et A_2. A 0° C, à pH 6 et au palier de A_2 le courant est de la forme $i = k\, t^{0,16}$, ce qui correspond à un courant de diffusion, tandis qu'au palier de A_1 i est de la forme $k\, t^{0,3}$ à 0° C et $k'\, t^{0,39}$ à 13° C. La vague A_1 possède donc un faible caractère cinétique qui s'accentue lorsqu'on élève la température.

La polarographie classique montre donc l'existence d'une réaction chimique antécédente à la réoxydation du dérivé réduit, au niveau de la vague A_1 : il existerait donc deux composés réduits, ce qui est conforme à l'apparition d'une réaction consécutive à la réduction réversible sur goutte stationnaire. L'étude de l'influence de la température et du pH montre que ces deux composés réduits sont en équilibre : le polarogramme à pH 6 du dérivé réduit préparé à pH 4 est identique à celui du dérivé réduit préparé à pH 6 et vice-versa. Le faible caractère cinétique de la vague A_1 permet d'évaluer approximativement la constante de cet équilibre par le rapport des hauteurs des vagues A_1 et A_2 : à 0° C et à pH 6 $iA_2/iA_1 = 3,5$. En réalité, ce rapport trop faible si A_1 est partiellement cinétique, pourra être mesuré par polarographie à variation linéaire de potentiel, en opérant à des vitesses suffisamment gran-

des par rapport à la vitesse de déplacement de l'équilibre. Pour $v_{ox} \gtrsim 0{,}1\ V\ s^{-1}$ nous avons pu vérifier que les deux pics d'oxydation étaient des pics de diffusion et avons mesuré une constante d'équilibre de 5.

La variation des polarogrammes, tant en polarographie classique que sur goutte de mercure stationnaire montre que les hauteurs des vagues anodiques ou des pics sont proportionnelles à la concentration en W jusqu'à $3\ 10^{-3}$ mol. l^{-1} environ, ce qui conduit à admettre que les espèces en équilibre ont même condensation ; l'équilibre $\Psi_{II} \rightleftharpoons \Psi'_{II}$ n'est donc pas un équilibre de dimérisation.

4) Application de la polarographie à variation linéaire de potentiel au dérivé réduit

Comme pour le Ψ_o, le polarogramme sur électrode stationnaire du dérivé réduit dépend de l'ordre de grandeur de la vitesse de balayage et du temps de réoxydation θ_{ox}. A pH 4, notons d'abord que le dérivé réduit n'est constitué pratiquement que de la forme Ψ'_{II} donnant la vague A_2 en polarographie classique.

En polarographie à variation linéaire de potentiel, pour $v_o > 5\ V\ s^{-1}$ le pic anodique, situé à - 0,4 V a les caractères d'un pic d'adsorption (hauteur proportionnelle à v) et correspond à la réoxydation de la forme $\Psi'_{II\ adsorbée}$ (fig. 27)
Si $\theta_{ox} = 0$ on observe dans la partie cathodique deux pics respectivement à - 0,45 V et - 0,53 V.
Si $\theta_{ox} = 1$ s le pic à - 0,45 V disparaît et celui à - 0,53 V augmente (fig. 27 courbe pointillée).

On peut interpréter ceci par les réactions suivantes : $\Psi'_{II} - 2\,é \rightleftharpoons \Psi'_o$, Ψ'_o donnant à pH 4 un pic de réduction à - 0,45 V, la réoxydation réversible de Ψ'_{II} en Ψ'_o étant suivie d'une réaction chimique rapide $\Psi'_o \longrightarrow \Psi_o$.

A pH 6 on observe le même phénomène avec un potentiel normal du système $\Psi'_o - \Psi'_{II}$ égal à - 0,58 V alors que le potentiel normal du système $\Psi_o - \Psi_{II}$ est égal à - 0,74 V.

En définitive, le cycle complet des oxydoréductions sur la vague A de Ψ_o se traduit par le schéma suivant :

$$\begin{array}{ccc} \Psi_o & + 2\,é + q\,H^+ \overset{\Pi^\circ_1}{\rightleftharpoons} & \Psi_{II} \\ \Big\uparrow\Big\downarrow K_2 & & \Big\uparrow\Big\downarrow K_1 \\ \Psi'_o & + 2\,é + q'\,H^+ \underset{\Pi^\circ_2}{\rightleftharpoons} & \Psi'_{II} \end{array}$$

avec $K_1 = \dfrac{\Psi'_{II}}{\Psi_{II}}$, $K_2 = \dfrac{\Psi'_o}{\Psi_o}$ et les potentiels normaux suivants :

à pH 4 $\Pi^\circ_1 = - 0{,}56$ V $\quad \Pi^\circ_2 = - 0{,}45$ V et

à pH 6 $\Pi^\circ_1 = - 0{,}75$ V et $\Pi^\circ_2 = - 0{,}58$ V

A l'aide des valeurs des potentiels normaux, on peut calculer le rapport K_2/K_1 : il est égal à 10^{-4} à pH 6. Comme $K_1 \simeq 5$ à ce pH, il en résulte que $K_2 < 10^{-3}$. On ne peut donc observer Ψ'_o dans les conditions normales, sa concentration à l'équilibre étant 1000 fois plus faible environ que celle de Ψ_o.

5) Etude spectrophotométrique du dérivé réduit

a) Influence de la concentration à pH constant.

Afin de vérifier la loi de Beer, le dérivé réduit préparé à la concentration de 0,24 M l^{-1} en tungstène est dilué dans le tampon approprié préalablement dégazé par barbotage d'argon et maintenu à la température de 20° C. Le spectre est effec-

tué dans une cuve de 5 mm d'épaisseur, le spectrographe étant thermostaté à 20° C. Les expériences ont été conduites aux pH suivants : 4 - 5,55 - 5,75 - 6 et 6,2, les concentrations en tungstène variant de 0 à 5 10^{-3}.
Pour chaque pH et pour chaque longueur d'onde comprise entre 500 et 1100 nm, les densités optiques sont parfaitement proportionnelles à la concentration en tungstène. La loi de Beer est donc vérifiée.

b) Influence du pH sur les spectres

Lorsque le pH augmente, le spectre du dérivé réduit évolue. Les bandes d'absorption situées vers 610 nm et 1030 nm diminuent. Les différents spectres passent par deux points isobestiques situés à 720 et 850 nm (fig. 28).

L'étude spectrophotométrique montre donc qu'il existe en fonction du pH deux espèces absorbantes. Le rapport des concentrations des deux espèces ne dépend pas de la concentration totale en tungstène puisque la loi de Beer est suivie. L'équilibre existant entre ces deux espèces que nous avons noté Ψ_{II} et Ψ'_{II} n'entraîne donc pas de variation de condensation des ions, comme l'a montré l'étude polarographique précédente.

Le spectre obtenu à pH 4 peut être attribué à Ψ'_{II} puisqu'à ce pH pratiquement tout le dérivé est sous forme Ψ'_{II}. Vers les pH alcalins on ne peut pas donner avec certitude le spectre de Ψ_{II} car au-dessus de pH 7 l'anion réduit se dégrade.

6) Stabilité des dérivés réduits à 2 $\bar{e}$ de Ψ

Afin d'étudier l'évolution des dérivés réduits à 2 $\bar{e}$ de Ψ, une solution de concentration 6 10^{-2} M en W de Ψ_{II} est préparée à pH 4 par électrolyse. Cette solution est ensuite diluée 10 fois dans des tampons de pH connus (de 0 à 10) à tp ordinaire. L'analyse est ensuite effectuée par polarographie à pH 4.

AU bout de 24 h aucune des solutions ne présente le

polarogramme de Ψ_{II} à pH 4.

Pour les solutions évoluées à pH $<$ 4 il apparaît dans la région anodique du polarogramme une vague de E $\frac{1}{2}$ = - 0,31 V (fig. 29). La vague A du Ψ est repassée en partie dans la région cathodique avec un E $\frac{1}{2}$ de - 0,56 V et est plus grande que la vague B. Il apparaît en outre une nouvelle vague cathodique de E $\frac{1}{2}$ égal à - 0,8 V. L'étude de la réduction de Ψ au-delà de 4 $\bar{e}$ montrera que la vague anodique de E $\frac{1}{2}$ = - 0,31 V appartient à un dérivé réduit à 6 $\bar{e}$ et la réaction conduit en fait au dérivé à 8 $\bar{e}$, VI étant réductible au potentiel de la solution. D'autre part, les E $\frac{1}{2}$ des vagues polarographiques du métatungstate à pH 4 sont respectivement - 0,6 et - 0,8 V pour les deux premières vagues. On peut interpréter l'évolution de Ψ_{II} à pH $<$ 4 par les réactions suivantes :

$$4\ \Psi_{II} \longrightarrow \Psi_{VIII} + 3\ \Psi_{o}$$

Ψ_{o} formé évolue à pH 4 vers la forme stable métatungstique

$$\Psi_{o} \longrightarrow \text{métatungstate}$$

Et on observe finalement la superposition des vagues de Ψ_{VIII}, Ψ_{o} non évolué et du méta et du reste de Ψ_{II}.

Ce schéma est en accord avec les transformations connues de Ψ en métatungstate. La première vague du méta augmente la vague A de Ψ, les deux potentiels de demi-vague étant voisins.

La complexité du polarogramme ne permet pas d'analyser quantitativement les proportions des espèces d'autant plus que la vague de E $\frac{1}{2}$ = - 0,31 V n'est pas proportionnelle à la concentration (cf D, 1)

A pH $<$ 2 (milieu H_2SO_4 0,5 M) il y a précipitation totale de l'isopolyanion en un précipité bleu insoluble. Dans ce milieu Ψ_{o} formé par dismutation de Ψ_{II} est instable et précipite sous forme d'oxydes tungstiques mal définis. L'évolution de

Ψ_{II} est donc déplacéevers la précipitation de tels oxydes partiellement réduits.

Vers pH 5-6 l'évolution de Ψ_{II} est différente. Aux deux vagues de Ψ_{II} à pH 4 ($E_{\frac{1}{2}} = -0,5$ V anodique et $E_{\frac{1}{2}} = -0,7$ V cathodique) correspondent deux vagues de $E_{\frac{1}{2}} = -0,44$ V anodique et $E_{\frac{1}{2}} = -0,66$ V cathodique. Après réoxydation à pH 6 du composé évolué, on obtient un polarogramme identique à celui de l'espèce appelée tungstate X mis en évidence au cours de la transformation de Ψ en métatungstate. Comme il n'apparaît pas de métatungstate dans l'évolution des produits réduits de Ψ, W_X pourra être préparé à l'état réduit à partir de Ψ_{II} à pH 6 avec un rendement supérieur à celui obtenu directement à partir de Ψ_o (cf chapitre 1).

A pH $>$ 8 les solutions se décolorent et précipitent. A ces pH, il y a décondensation de l'isopolyanion réduit comme de l'isopolyanion non réduit. Les tungstènes réduits donnent des précipités bruns qui forment des boues dans le fond des flacons. Suivant le pH les solutions surnageantes contiennent soit du paratungstate B (qu'on obtient également à pH 6) soit l'ion WO_4^{--} non condensé aux pH élevés.

Il résulte de cette étude que le domaine de stabilité de l'ion Ψ réduit à deux électrons n'est pas plus grand que celui de l'ion non réduit. Il n'existe aucun pH pour lequel on puisse conserver les solutions indéfiniment. Les évolutions ont lieu dans le même sens que pour le dérivé non réduit mais le domaine de pH est déplacé vers les milieux moins acides (préparation de W_X à pH 6) et la stabilité du dérivé réduit de X permet de s'arrêter à cet isopolytungstate alors qu'en solution non réduite le terme de l'évolution est le métatungstate.

L'étude des dérivés réduits de Ψ nécessite donc un abaissement de la température si on veut éviter les évolutions.

C) REDUCTION AU-DELA DE 2 é

1) Polarographie à variation linéaire de potentiel

Afin d'étudier la vague B de Ψ_o, un balayage linéaire de potentiel est appliqué à l'électrode à goutte stationnaire entre - 0,1 et - 0,8 V à pH 4,2 (fig. 30). A la vague de réduction B correspond un pic de réduction B_r de même hauteur que le pic correspondant à la vague A et de potentiel - 0,74 V.
En balayage retour, il lui correspond un pic d'oxydation Bo de même hauteur et de potentiel - 0,69 V. La réduction apparaît donc sensiblement réversible à l'électrode à goutte stationnaire.

Quelque soit la vitesse de balayage utilisée pour décrire la 1ère vague (- 0,1 à - 0,65 V) comprise entre 0,1 et 30 V s^{-1}, et quelque soit le temps d'arrêt imposé au potentiel de - 0,65 V (palier de la première vague), le deuxième pic de réduction ainsi que le pic d'oxydation correspondant restent identiques à eux-mêmes à condition d'utiliser toujours la même vitesse de balayage entre - 0,65 et - 0,8 V. Le potentiel du pic B est d'ailleurs très peu influencé par la vitesse de balayage. Si les deux espèces Ψ_{II} et Ψ'_{II} formées à l'électrode se réduisaient suivant deux vagues différentes, on devrait observer deux pics de réduction après le pic A_r dont les hauteurs relatives devraient dépendre de la vitesse de balayage sur le pic A ou du temps d'arrêt imposé à - 0,65 V puisque les proportions des deux espèces Ψ_{II} et Ψ'_{II} dépendent elles-mêmes de ces variables.
Comme il n'en est rien, on peut en déduire que les comportements électrochimiques de Ψ_{II} et Ψ'_{II} sont identiques en réduction.
La fixation des deux électrons suivants pour donner le composé Ψ_{IV} n'est donc pas influencé par la réaction chimique suivant la première fixation de deux électrons si bien que cette réaction ne doit pas entraîner de changement de structure. Dans l'hypothèse où les électrons seraient partiellement localisés, comme le suggère l'étude de l'évolution des spectres avec le nombre d'électrons

fixés (40), on peut penser que le premier transfert électronique se ferait sur deux tungstènes voisins, la réaction chimique consécutive affectant l'environnement de ces deux tungstènes ; le deuxième transfert aurait lieu sur deux tungstènes relativement éloignés des deux premiers afin qu'il n'y ait pas d'interaction avec eux.

2) Réduction électrolytique

$(\psi)_o$ peut être réduit à pH 6 et à 0° C à - 1 V, potentiel du palier de la vague B. Au fur et à mesure que le degré de réduction augmente, on observe d'abord la formation des deux composés en équilibre, $(\psi)_{II}$ et $(\psi')_{II}$ donnant les vagues anodiques A_1 et A_2 de $E\,\frac{1}{2} = -0{,}74$ et $-0{,}57$ V. La formation quantitative du dérivé réduit à 2 électrons est obtenue pour le nombre théorique de coulombs prévu à partir de la concentration initiale de $(\psi)_o$. Le dérivé $(\psi)_{IV}$ formé à l'électrode réagit donc immédiatement sur $(\psi)_o$ pour donner $(\psi)_{II}$.

Si la réduction est continuée au-delà de 2 é, la vague B commence à passer anodique de façon réversible jusqu'à 90 % de sa hauteur environ, les deux vagues A_1 et A_2 restant identiques à elles-mêmes mais plus anodiques (fig. 16 c).

La réduction sur la deuxième vague confirme les résultats de la polarographie sur goutte stationnaire précédente, à savoir le deuxième transfert électronique semble indépendant du premier. Les deux dérivés $(\psi)_{II}$ et $(\psi')_{II}$ se réduisent bien suivant la même vague polarographique.

La vague B ne peut pas devenir complètement anodique. Si l'électrolyse se poursuit, il apparaît une vague anodique C de $E\,\frac{1}{2} = -0{,}45$ V et le courant continue de passer le stade de réduction devenant supérieur à 4 é.

Le courant étant très faible, il y a alors concurrence entre la nouvelle réaction qui apparaît et les réactions de transformation de $(\psi)_{IV}$ à pH 6 et de $(\psi)_{II}$ restant.

Si la réduction est conduite à pH inférieur, vers pH 4, la vague B ne passe pas dans la région anodique et il y a apparition d'une nouvelle vague plus positive de $E_{\frac{1}{2}} = - 0,3$ V. Le courant ne s'annule pas pour le degré de réduction 4 $\bar{e}$ mais continue jusqu'à ce que l'isopolyanion ait fixé 8 $\bar{e}$.

Le dérivé Ψ_{IV} obtenu à 90 % à pH 6 est très instable. Il ne peut être conservé que si l'on gèle la solution à - 15° C. Abandonné à pH 6 et à température ordinaire, son polarogramme se transforme avec apparition de la vague C ($E_{\frac{1}{2}} = - 0,45$ V à pH 6) alors que la vague B devient plus cathodique.
On interprétera cette transformation par une réaction de dismutation de Ψ_{IV} donnant le dérivé réduit à 8 $\bar{e}$ et du Ψ_{o}. La réaction de transformation avec apparition de la vague C est d'autant plus rapide que le pH est plus acide.

A partir de Ψ_{o}, on peut donc préparer deux dérivés réduits à 2 et 4 $\bar{e}$ formant des couples réversibles. Le dérivé réduit à 2 $\bar{e}$ existe sous deux formes en équilibre dépendant du pH. La réduction au-delà du stade 2 $\bar{e}$ n'affecte pas l'équilibre précédent et s'effectue suivant la même vague, ce qui semble montrer que les tungstènes supportant le deuxième transfert électronique sont différents des deux premiers et relativement éloignés d'eux de telle manière que les interactions soient faibles.

Les réductions au-delà de 4 $\bar{e}$ entraînant une transformation du polarogramme et des transferts irréversibles, les dérivés à 2 et 4 $\bar{e}$ seront regroupés dans une série dite initiale, les dérivés plus réduits appartenant à des séries seconde, tierce...

D) REDUCTION AU-DELA DE 4 ELECTRONS. SERIE PRIME

La réduction de Ψ_{o} à pH 4 au palier de la vague B conduit à un dérivé plus réduit que 4 $\bar{e}$. Le courant s'annule lorsque la quantité d'électricité correspondant à la fixation de 8 électrons sur l'anion a traversé la cellule d'électrolyse, le degré de réduction étant mesuré par coulométrie et par dosage rédox.

Le polarogramme de la solution présente alors deux vagues anodiques C et D de $E_{\frac{1}{2}}$ respectivement égaux à - 0,35 et - 0,57 V (fig. 31-1) et ne possède pas de vagues cathodiques avant la réduction des protons. La solution est bleue, les maximums d'absorption se situant à 625 et 925 nm (fig. 32).

1) Propriétés des vagues C et D

Le rapport des hauteurs des vagues C et D dépend de la concentration polarographique. En solution très diluée ($C_w \leqslant 6\ 10^{-4}$ M/l) la vague C est environ 3 fois plus grande que la vague D. Si la concentration augmente, la hauteur de D varie proportionnellement à la concentration alors que C varie moins vite et tend vers une limite. Le même phénomène apparaît sur la vague anodique du métatungstate réduit à 6 e^- (13) et semble dû à l'adsorption de la forme oxydée formée à l'électrode.

Par oxydation électrochimique de la solution à - 0,45 V, palier de la vague D, celle-ci passe dans la région anodique sans changement de $E_{\frac{1}{2}}$, la réaction complète entraînant un échange de 2 e^-.
En même temps, la coloration bleue de la solution disparaît, le nouveau dérivé réduit à 6 e- étant brun.

A la vague D obtenue en polarographie classique correspond, en polarographie à variation linéaire de potentiel, un pic d'oxydation D_o de potentiel E_p = - 0,58 V (fig. 31-2). Un balayage retour de - 0,45 à - 0,8 V montre que ce pic correspond à un échange électronique réversible donnant en réduction un pic D_r de potentiel E_p = - 0,61 V.

L'oxydation selon la vague C se traduit en polarographie à variation linéaire de potentiel par un pic unique C_o de potentiel E_p = - 0,23 V (fig. 31) auquel ne correspond aucun pic de réduction en balayage retour dans le même domaine de potentiel. Si le balayage cathodique est poursuivi au-delà de - 0,5 V, on observe par contre les pics de réduction de Ψ_o.

L'oxydation électrolytique ou chimique du dérivé réduit à 6 e^- conduit également à Ψ_o.

A partir de Ψ_{IV} on forme donc deux dérivés réduits à 8 e^- et 6 e^- par une réaction électrochimique irréversible, l'oxydation complète de ces deux composés redonnant néanmoins Ψ_o initial, ce qui confirme leur appartenance à la série des dérivés réduits de Ψ .

Le passage de l'un à l'autre s'effectuant par une réaction réversible, on les classera dans une même série dite prime et ils seront notés $\Psi_{VI'}$ et $\Psi_{VIII'}$.

2) Mécanisme de formation de $\Psi_{VI'}$ et $\Psi_{VIII'}$

La variation des potentiels de demi-vague des systèmes $\Psi_{VI'} - \Psi_{VIII'}$ et $\Psi_{VI'} - \Psi_o$ est linéaire en fonction du pH (fig. 17), les potentiels de ces deux systèmes étant toujours supérieurs à celui du système $\Psi_{II} - \Psi_{IV}$.

Lors de la réduction de Ψ_o au niveau du palier de la vague B on forme d'abord à l'électrode le dérivé Ψ_{IV}. Celui-ci est instable et se dismute en $\Psi_{VI'}$ et Ψ_o suivant l'équation :

$$3\ \Psi_{IV} \longrightarrow 2\ \Psi_{VI'} + \Psi_o$$

Au potentiel imposé $\Psi_{VI'}$ est réductible en $\Psi_{VIII'}$.
La réaction se poursuit donc par :

$$\Psi_{VI'} + 2\ e^- \longrightarrow \Psi_{VIII'}$$

le produit final est par suite le composé le plus réduit $\Psi_{VIII'}$.
Ceci explique pourquoi on n'obtient pas les dérivés réduits dans l'ordre croissant des degrés de réduction.

Quelque soit le pH il n'a pas été possible de dédoubler la vague VI' - VIII' en deux vagues de 1 e comme c'est le cas pour le métatungstate (13) ou le tungstate X (chapître 5). Les composés $\Psi_{VI'}$ et $\Psi_{VIII'}$ sont donc les seuls appartenant à cette série.

E) REDUCTION DU Ψ METATUNGSTATE AU-DELA DE 8 ELECTRONS SERIE SECONDE

Le polarogramme de $\Psi_{VIII'}$ en fonction du pH montre que ce dérivé n'est pas réductible au-dessus de pH 3. Lorsque le pH devient inférieur à 3, une nouvelle vague de réduction se détache avant la réduction des protons. Le E $\frac{1}{2}$ de cette vague est - 0,65V dans $H_2 SO_4$ 0,5 M (fig. 33) mais elle est mal définie. L'utilisation d'un balayage à variation linéaire de potentiel montre qu'elle correspond à un processus électrochimique irréversible.
Afin de déterminer le nombre d'électrons échangés au cours de cette réduction, $\Psi_{VIII'}$ a été réduit en milieu $H_2 SO_4$ 0,5 M à - 0,72 V, palier de cette vague.
La réduction s'accompagne de la précipitation d'un produit brun-rouge qui est isolé par filtration sous argon sur fritté n° 4.
La solubilité de ce composé est très faible dans tous les milieux sauf dans l'hydroxyde de tétraméthylammonium.
Son degré de réduction obtenu par dosage rédox par le $K Mn O_4$ sur la suspension du précipité dans $H_2 SO_4$ désaéré, suivi du dosage du tungstène par la cinchonine, est de 1,5 e^- par W soit 18 électrons pour 12 W.

Le composé formé serait donc $\Psi_{XVIII''}$. Ce résultat est en accord avec la comparaison des hauteurs des vagues du Ψ_o avec celle du méta dans $H_2 SO_4$ 0,5 M (fig. 33) : dans ce milieu, les deux vagues de 2 e^- de Ψ_o n'apparaissent pratiquement pas et seule une grande vague existe avant la décharge des protons. Comparée à la vague de 14 e^- du méta (fig. 33), cette vague a une hauteur de

18 e^-. La réduction de Ψ_o au palier de cette vague soit - 0,72 V conduit d'ailleurs au même dérivé réduit que la réduction de $\Psi_{VIII'}$ soit $\Psi_{XVIII''}$

F) REDUCTION DE Ψ_o AU-DELA DE 18 e^-

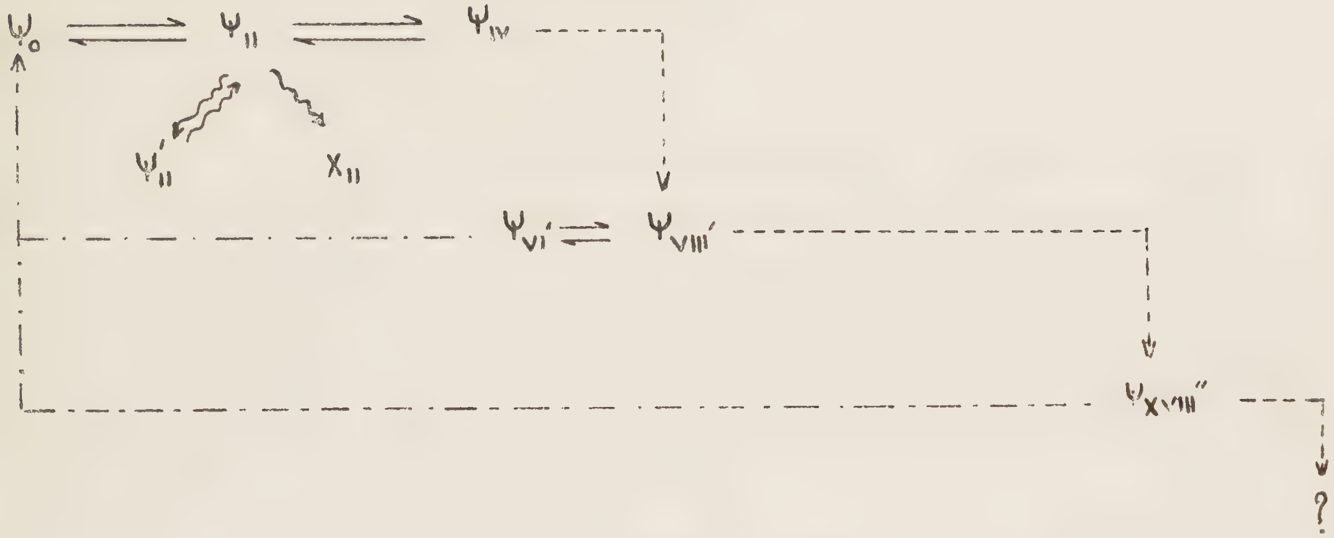
Le polarogramme de Ψ_o en milieu plus acide que H_2SO_4 0,5 M montre l'existence d'une nouvelle vague après la vague de 18 e^-. Cependant, la précipitation et l'insolubilité de $\Psi_{XVIII''}$ ne permet pas de poursuivre les réductions. On ne peut que supposer l'existence d'une autre espèce plus réduite, appartenant à une série tierce, mais dont on ne peut pas fixer le degré de réduction, la vague qui lui correspond étant très mal définie et trop proche de la réduction des protons.

CONCLUSION

L'étude des propriétés électrochimiques de l'ion Ψ métatungstique a permis de mettre en évidence l'existence d'un phénomène de maximum de 2° espèce dans les polarogrammes des iso et hétéro-polytungstates.

Les réductions préparatives au palier des différentes vagues polarographiques ont permis d'obtenir un certain nombre de composés réduits que nous avons classés en séries à l'intérieur desquelles les échanges électroniques étaient rapides et réversibles. Le passage d'une série à une autre se fait avec transformation des polarogrammes.

Les différentes étapes de réduction de Ψ_o sont réunies dans le tableau 6 .



SCHEMA DE LA REDUCTION DU Ψ METATUNGSTATE

⇌	oxydoréduction réversible
- - - ->	réduction non réversible
—·—·—	oxydation non réversible
〰→	Réactions chimiques

TABLEAU 6

CHAPITRE IV

PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DU POLYTUNGSTATE Y

L'étude du polytungstate Y à l'état non réduit a montré qu'il se transforme rapidement en Ψ métatungstate à pH $>$ 3. A pH $<$ 3 les deux espèces sont en équilibre métastable qui évolue lentement vers les espèces plus stables X puis métatungstate. En milieu plus acide (H Cl 1 M) et en solution concentrée (concentration en W $\geqslant 10^{-2}$) il donne lieu à la longue à des précipités colloïdaux mal définis.

Malgré cette instabilité de Y, il peut néanmoins être étudié lorsqu'on ralentit son évolution en diminuant la température et la concentration. A 0° C, il peut être ainsi polarographié jusqu'à pH 4 sans apparition rapide de Ψ métatungstate, et en milieu acide la concentration en H Cl peut aller jusqu'à 10 M en conservant le polarogramme de Y (celui-ci étant comparé à ceux obtenus en milieu moins acide par continuité) donc sans qu'il y ait destruction de celui-ci.

A pH 4 (fig. 34) le polarogramme de Y est constitué de deux vagues A et B de hauteurs égales ($E\ \frac{1}{2} = -0{,}15$ et $-0{,}37$ V) suivies d'une grande vague C ($E\ \frac{1}{2} = -1$ V). En comparant au polarogramme du métatungstate, A et B représenteraient la fixation de un électron (e^-) pour 12 tungstènes, ce qui sera confirmé par la préparation électrolytique des composés correspondants, la troisième correspondant à un échange de 10 ou 12 e^- pour 12 W.

Le $E\ \frac{1}{2}$ de A ne varie pas tandis que celui de B croît (négativement) quand le pH diminue (fig. 35), si bien qu'à partir de pH 1,5 les deux vagues sont confondues en une vague unique de 2 e^-, somme des hauteurs de A et de B.

Lorsque la concentration en acide augmente, le $E\ \frac{1}{2}$

de C se déplace vers les potentiels négatifs et à partir de HCl 3 M une vague supplémentaire D apparaît avant la réduction des ions H^+ dont la hauteur en milieu H Cl 6 M est sensiblement égale à celle de C (fig. 36).

Comme dans le cas du ψ métatungstate, l'allure du polarogramme de Y dépend des caractéristiques du capillaire. En accroissant la hauteur de la colonne de mercure, on observe une vague supplémentaire de $E_{\frac{1}{2}} = -0,7$ V à pH 2,5 (fig. 37), qui disparaît en ajoutant un suppresseur de maximum (triton X ou gélatine) et absente en polarographie à variation linéaire de potentiel sur goutte de mercure stationnaire. Elle possède les mêmes propriétés que la vague M du ψ métatungstate (chap. 3) : c'est donc également un maximum de deuxième espèce.

Comme pour les autres isopolytungstates, l'étude polarographique de Y est effectuée avec une hauteur de mercure suffisamment faible (40 cm avec le capillaire utilisé) pour éviter cette vague parasite qui ne correspond pas à une étape de réduction réelle.

A) PREMIERES ETAPES DE REDUCTION DU TUNGSTATE Y

Les mécanismes de réduction sont précisés par polarographie à variation linéaire de potentiel sur goutte de mercure stationnaire et par réduction préparative. Comme pour les autres composés réduits, on affectera Y d'un nombre en chiffre romain O I II... correspondant au nombre d'électrons fixés pour désigner le dérivé.

1) Polarographie à variation linéaire de potentiel de Y_o

Sur goutte de mercure stationnaire, une concentration de $6\ 10^{-3}$ M/l (en W) de Y_o conduit à un polarogramme dont l'allure traduit des phénomènes importants d'adsorption dans la partie cathodique (fig. 38_a).

Par diminution de la concentration et de la vitesse v de balayage, deux pics de réduction A_r et B_r sont observés, correspondant aux vagues A et B (fig. 38_b) ; si à pH 2,5 le balayage est effectué entre 0 et - 0,45 V (palier de B), en balayage retour l'oxydation de l'espèce formée en B s'effectue selon deux pics d'oxydation Bo et Ao sensiblement aux mêmes potentiels que les pics cathodiques correspondants. La forte influence de l'adsorption ne permet pas, en mesurant l'écart entre les potentiels de pics cathodique et anodique, de déterminer le nombre d'électrons échangés au cours de ces deux étapes de réduction, mais la figure montre qu'elles sont réversibles.

Si le domaine de potentiels balayés s'étend au-delà de - 0,45 V, le polarogramme se déforme dans la partie anodique, montrant que l'étape de réduction suivante n'est pas réversible et qu'elle entraînera une modification du polarogramme de l'espèce au cours de la réduction électrolytique.

2) Réduction à potentiel contrôlé.
Préparation de Y_I et Y_{II}

A pH 2,5 et à 0° C, la réduction électrolytique sur cathode de mercure à - 0,25 V (potentiel du palier de la 1ère vague A) conduit à une solution bleue. Au fur et à mesure de la réduction, A passe dans la région anodique sans changement de potentiel de demi-vague. Le courant s'annule quand l'anion a fixé un électron pour 12 atomes de tungstène. En appliquant ensuite à la cathode le potentiel du palier de la 2° vague B (soit - 0,5 V) la réduction se poursuit avec une nouvelle fixation de 1 e^- pour 12 W et B passe à son tour dans la région anodique sans changement de $E_{\frac{1}{2}}$.

Au cours de la réduction, la courbe représentant la variation du potentiel rédox de la solution en fonction du nombre d'électrons présente deux sauts pour 1 et 2 e^- fixés (pour 12 W) ; de même les courbes représentant la variation de la densité optique de la solution avec le degré de réduction, mesurée à 620 et 770 nm,

présentent deux cassures pour les mêmes étapes de réduction (fig. 39).

La réoxydation électrochimique à 0V permet de reformer réversiblement l'espèce Y_o initiale et, au cours de cette réoxydation la courbe de potentiel rédox se superpose exactement à celle obtenue en réduction, ce qui confirme la réversibilité des deux premiers stades de réduction.

Les indices de potentiel E 3/4 - E 1/4 de la courbe rédox sont de 53 mV pour chaque étape, ce qui correspond, dans les deux cas, à un échange de 1 e^-. Comme par unité ionique on a vu par ailleurs que le rapport

$$\frac{\text{nombre } e^- \text{ échangés}}{\text{nombre atomes W}}$$ est de 1/12 dans chaque étape, il faut en déduire que l'unité ionique renferme bien 12 atomes de tungstène, ce qui confirme électrochimiquement le degré de condensation obtenu par la méthode d'ultracentrifugation.

Les spectres des dérivés réduits à 1 et 2 électrons soit Y_I et Y_{II} sont reportés sur la figure 40. Le maximum d'absorption de Y_I se situe à 770 nm (k = 7500) et celui de Y_{II} à 625 nm (k = 14 600).
On remarque comme dans le cas de certains hétéropolytungstates (métatungstate (12) - silicotungstate (44) et autres hétéropolytungstates (40) que le coefficient d'absorption est sensiblement proportionnel au nombre d'électrons fixés par l'anion.

3) Stabilité des composés Y_I et Y_{II}

Alors que Y_o se transforme rapidement en Ψ_o à pH $\rangle$ 3, Y_{II} est stable à pH plus élevé et persiste à pH 4 sans évolution apparente. Les deux étapes de réduction étant réversibles, les potentiels standards des systèmes O-I et I-II sont égaux aux $E_{\frac{1}{2}}$ des vagues A et B et on peut aisément tracer le diagramme po-

tentiel - pH de Y au-delà de pH 3 par polarographie de Y_{II} aux différents pH jusqu'à pH 5,5 (fig. 35). Au-delà de pH 6, Y_{II} se décompose avec décoloration de la solution.

En milieu acide Y_{II} est stable lorsque la concentration en acide est inférieure à 2 M. En milieu plus acide (HCl 6M) le dérivé réduit précipite à la longue ; le polarogramme évolue en même temps vers celui du tungstate non condensé dans le même milieu ce qui semble prouver que le dérivé réduit se dépolymérise comme le dérivé non réduit lorsque la concentration en acide est suffisante et on aboutit alors à des précipités d'oxydes tungstiques, la solution surnageante contenant des oxychlorures de tungstène. Les dérivés Y_I et Y_{II} à $1,5 < pH < 4$ ou le dérivé Y_{II} à $pH < 1,5$ étant les seuls composés résultant de Y_o avec fixation réversible d'électrons, ils seront classés dans une série dite "initiale".

B) REDUCTION AU-DELA DE 2 e^-. SERIE "PRIME"

1) A pH 4, le polarogramme de Y_{II} présente deux vagues anodiques de 1 e^- ($E_{\frac{1}{2}} = - 0,15$ et $- 0,37$ V), de hauteurs égales et une vague cathodique ($E_{\frac{1}{2}} = - 1$ V) dont la hauteur, comparée aux vagues de 1 e^- correspond environ à 10 ou 12 e^-, comme nous l'avons vu à propos de Y_o ; par polarographie à variation linéaire de potentiel sur goutte de mercure stationnaire, on montre que cette vague correspond à un processus électrochimique irréversible.

Afin de préparer les composés correspondants à cette réaction, Y_o est d'abord réduit à pH 1,5 en tampon sulfurique à $- 0,6$ V, palier de la vague O-II, puis la solution est additionnée de formiate de sodium solide jusqu'à ce que le pH atteigne 4. Y_{II}, stable à ce pH, peut alors être réduit à son tour à $- 1,05$ V sur le palier de la vague C.

A mesure que la réduction progresse, le polarogramme

se transforme dans la région anodique ; les deux vagues anodiques A et B disparaissent et il en apparaît deux nouvelles (E et F) de $E\ \frac{1}{2} = -0,62$ V et $-0,31$ V (fig. 41_a). La hauteur de la vague cathodique C diminue et tend vers 0 lorsque la solution a fixé au total environ 14 e^- par mole de Y_o au départ. La solution est alors bleue et est très oxydable. Le dosage manganimétrique de la solution montre que le dérivé est réduit à 14 e^-. La réduction étant irréversible, le composé correspondant est noté $Y_{XIV'}$. Le polarogramme de $Y_{XIV'}$ possède une vague anodique E de $E\ \frac{1}{2} = -0,62$ V de hauteur 2 e^- et une vague F de $E\ \frac{1}{2} = -0,3$ V affectée par un phénomène d'adsorption des dérivés réduits sur l'électrode et dont la hauteur n'est pas la hauteur théorique.

En diminuant la concentration, le phénomène d'adsorption diminue mais sans être éliminé complètement, la hauteur de la vague F n'étant jamais 6 fois supérieure à celle de E. Ce comportement a déjà été trouvé dans l'étude de l'acide silicotungstique (45).

2) Caractère de la vague E

Le polarogramme à variation linéaire de potentiel sur goutte de mercure stationnaire entre $-0,4$ et $-0,8$ V montre que E correspond à un échange électronique réversible (fig. 41_b). Par réoxydation électrolytique de la solution à $-0,45$ V, cette vague passe dans la région cathodique sans changement de $E\ \frac{1}{2}$. Le courant tend vers 0 lorsque le polyanion a cédé 2 e^- environ et la coloration bleue de la solution disparaît, le nouveau dérivé réduit étant brun.

Le passage de $Y_{XIV'}$ au nouveau composé s'effectuant par échange réversible de 2 e^-, ce dernier sera désigné par $Y_{XII'}$. La réoxydation totale de $Y_{XII'}$ électrochimiquement à $-0,1$ V ou chimiquement par l'eau de brome ne conduit pas à Y_o, ce dernier n'étant pas stable au pH utilisé ($\simeq 4$). Le polarogramme du pro-

duit réoxydé est celui de Ψ_o. On peut expliquer cette réaction par une première oxydation de $Y_{XII'}$ en Y_o suivant une étape électrochimique irréversible, suivie d'une transformation de Y_o en Ψ_o.

La vérification de ce mécanisme a été effectuée par polarographie à variation linéaire de potentiel : $Y_{XII'}$ est oxydé sur goutte stationnaire en imposant à l'électrode le potentiel de - 0,1 V.
Le polarogramme du produit d'oxydation ainsi obtenu à l'électrode est celui de Y_o à pH 4. Les dérivés $Y_{XII'}$ et $Y_{XIV'}$ appartiennent donc bien à la famille des dérivés réduits de Y, la structure du polyanion n'ayant pas été détruite au cours de cette réduction.

C) REDUCTION AU-DELA DE 14 e

1) Etude polarographique

Rappelons qu'en milieu acide chlorhydrique 6 M, le polarogramme de Y_o présente une vague A' de 2 e^- résultant de la superposition de A et B. Seul, le palier de la vague est observable, son potentiel de demi-vague étant moins négatif que celui de la vague anodique des ions Cl^-. A' est suivie de deux vagues :
C ($E_{\frac{1}{2}} = - 0,59$ V) de réduction de Y_{II} en $Y_{XIV'}$ et D ($E_{\frac{1}{2}} = 0,70$ V) précédant la vague de réduction des protons (fig. 36_3).

Le nombre d'électrons échangés sur D, obtenus, par comparaison avec les hauteurs de A' et de C serait de 10 e^-, ce qui conduirait à un dérivé réduit à 24 e^-. L'utilisation de la polarographie à variation linéaire de potentiel montre que cette vague est irréversible.

Les composés obtenus seront donc classés dans une série dite "seconde".

2) Réduction électrolytique

Afin de limiter au maximum l'évolution des espèces dans HCl 6 M, les électrolyses sont effectuées à - 10° C.
En appliquant à l'électrode un potentiel de - 0, 4 V, palier de A^1, on forme d'abord le dérivé Y_{II}. A mesure que la réduction progresse, la hauteur de A^1 diminue jusqu'à s'annuler avec la formation de Y_{II} qui ne présente pas de vague anodique dans ce milieu, le E ½ de A^1 étant plus positif que la vague des Cl^-. La solution se colore en bleu, le spectre présentant un maximum d'absorption à 620 nm.

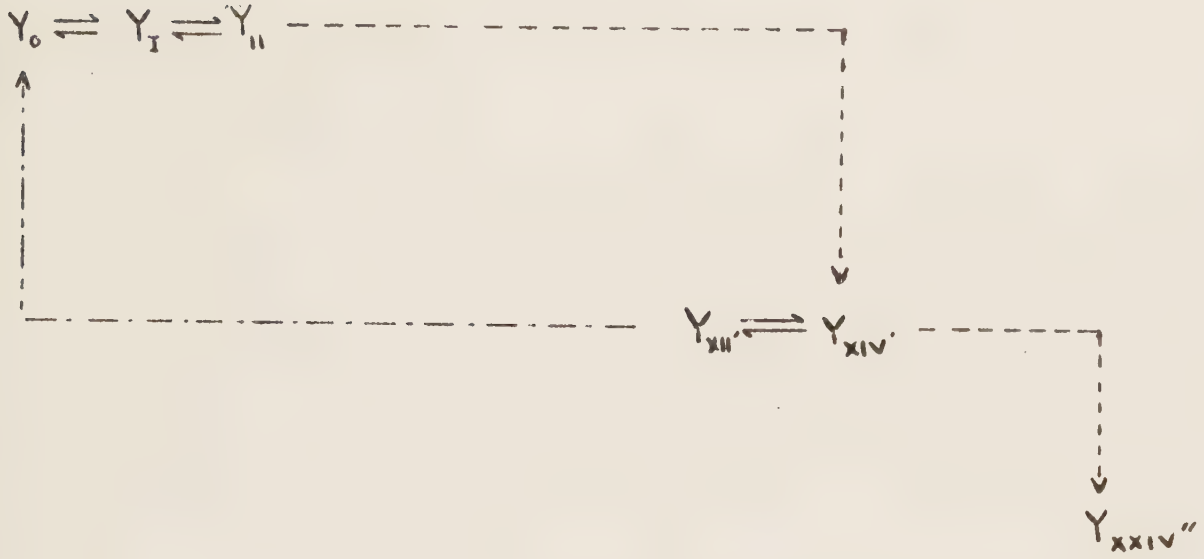
En appliquant ensuite à l'électrode le potentiel de - 0,62 V, palier de C, la bande d'absorption continue de croître ; son intensité passe par un maximum, puis diminue en même temps qu'apparaît une nouvelle bande à 460 nm. La densité optique à 620 nm varie de façon continue en fonction du degré de réduction sans présenter de cassures nettes.

Polarographiquement, on observe que C diminue au fur et à mesure de la réduction, mais la vague d'oxydation de Y_{XIV} n'apparaît pas étant plus positive que la vague des chlorures.

La vague D reste de hauteur constante jusqu'à ce que la hauteur de la vague C ait diminué de moitié environ ensuite elle diminue un peu. La solution finit par présenter un spectre avec une bande d'absorption à 435 nm, le maximum à 460 nm se déplaçant vers les faibles longueurs d'onde, et une petite bande à 560 nm (fig. 42) et le polarogramme ne présente plus qu'une vague cathodique de E ½ = - 0,70 V environ. La réoxydation chimique de la solution dans la cellule de polarographie par Ce_{IV} donne le polarogramme du complexe chloré du V_{VI} dans le même milieu. D'autre part, le spectre présentant la bande d'absorption à 435 nm est aussi caractéristique de la solution de V_{V} dans HCl 6 M (42). Il faut donc admettre qu'au cours de la réduction, même à - 10° C, les dérivés réduits de Y se décomposent, les deux réactions de réduction et de décomposition se superposent. Il n'est donc pas possible de pré-

parer les dérivés réduits correspondants à la vague F.

Les différentes étapes de réduction de Y_o peuvent donc se résumer sur le schéma suivant



où les doubles flèches indiquent les équilibres réversibles rédox entre dérivés réduits appartenant à une même série, les pointillés indiquant le passage d'une série à une autre par une réaction électrochimique irréversible.

CHAPITRE V

PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DU POLYTUNGSTATE X

INTRODUCTION

Le domaine de "stabilité" du tungstate X, noté Xo, s'étend depuis les milieux très acides ($H_2 SO_4$ 2,5 M) jusque vers pH 6. Cette stabilité est limitée dans le temps puisque les solutions de Xo évoluent quelque soit le pH $\leq$ 6 vers le métatungstate. Néanmoins, jusqu'à pH 6, la stabilité est suffisante (plusieurs heures) pour qu'une étude polarographique et pour que des électrolyses puissent être effectuées.

A pH 2,5 Xo est réductible à l'électrode à goutte de mercure. Le polarogramme comporte deux vagues de $E_{\frac{1}{2}}$ = -0,33 et -0,59 V de hauteurs égales, suivies d'une vague plus importante (fig. 43_c). Si on augmente la hauteur de la colonne de mercure, il apparaît une nouvelle vague de $E_{\frac{1}{2}}$ = - 0,65 V (fig. $43_{a \text{ et } b}$). L'étude de l'évolution de cette vague en fonction des caractéristiques de la goutte de mercure montre qu'elle correspond à un maximum de deuxième espèce comme dans le cas de l'ion (U) métatungstique. Le maximum est éliminé facilement soit par action de substances tensio-actives (triton X ou gélatine) (fig. $43_{a'}$) ou par diminution de la hauteur de la colonne de mercure.

Pour la suite de l'étude, une hauteur de mercure de 40 cm est utilisée de façon à éliminer l'influence du maximum.

A) PREMIERS STADES DE REDUCTION DE L'ION X. SERIE INITIALE

1) Polarographie à variation linéaire de potentiel

A pH 4,1, le polarogramme sur goutte de mercure

présente trois vagues de réduction notées A B C de potentiels de demi-vague E ½ égaux à - 0,44, -0,67 et - 1,02 V (E.C.S.) et dont les hauteurs sont dans les rapports 1,1 et 5 (fig. 44).

En polarographie à variation linéaire de potentiel, Xo présente à pH 4 deux pics de réduction A_r et B_r ayant l'allure de pics de diffusion (fig. 45).
La variation des hauteurs de ces pics avec la vitesse de balayage v montre que le pic A_r croît un peu plus vite que $\sqrt{v}$ alors que le pic B_r et les pics A_o et B_o de réoxydation de l'espèce formée sur la vague B croissent comme $\sqrt{v}$. Le pic A_r est donc affecté par une légère adsorption du produit réduit ou du produit oxydé. L'énergie d'adsorption doit être faible dans le cas de ce composé, le pic affecté par l'adsorption se situant au même potentiel que le pic normal de diffusion (38-39).

L'écart entre les potentiels de pic anodique et cathodique (A_r et A_o fig. 45) est égal à 30 mV environ à 20° C.
La réduction s'effectue donc par la fixation réversible de deux électrons sur l'ion (ce que confirmera la réduction électrolytique). Les deux pics de réduction A_r et B_r étant de même hauteur (la hauteur du second est mesurée à partir du courant extrapolé sur le premier), de même que les deux vagues A et B en polarographie classique, X se réduit donc à l'électrode en deux étapes réversibles de 2 électrons :

$$X_o + 2\,e \rightleftharpoons X_{II}$$

$$X_{II} + 2\,e \rightleftharpoons X_{IV}$$

2) <u>Réduction préparative de Xo sur les deux premières vagues</u>

A pH 4,1 la réduction préparative sur cathode de mercure, à potentiel contrôlé de - 0,55 V (palier de la vague A) est

suivie par potentiométrie, polarographie et spectrophotométrie. Le courant s'annule lorsque deux tungstènes sur douze sont réduits à l'état de valence V. En même temps, on obtient un saut de potentiel pour ce stade de réduction.
Au fur et à mesure de la réduction, la vague A devient progressivement anodique sans changement de $E_{\frac{1}{2}}$ (fig. 44-2) (la partie anodique du polarogramme étant cependant affectée, comme dans le cas du Ψ métatungstate par un phénomène d'adsorption qui disparaît par dilution de la solution).
D'autre part, la réoxydation à - 0,1 V du composé réduit obtenu redonne bien Xo initial.

La courbe d'oxydo-réduction, tracée au cours de la réduction électrolytique présente un indice de potentiel
E 3/4 - E 1/4 = 31 mV à 20° C, ce qui correspond à un échange de 2 électrons (pour un échange électronique réversible).
A partir du rapport entre le nombre de tungstènes réduits et le nombre de tungstènes total (1/6) et du nombre d'électrons fixés par l'ion au cours de la réduction sur la vague A (2 e^-), on peut affirmer que l'ion tungstate X possède 12 atomes de W. Ce résultat est parfaitement en accord avec la mesure de la masse molaire par ultracentrifugation (chap. 1).

La réduction sur la vague A s'écrit donc :

$$Xo + 2\,e^- + x\,H^+ \rightleftharpoons X_{II} \quad ;$$

le système oxydoréducteur Xo - X_{II} étant réversible, le $E_{\frac{1}{2}}$ de la vague A (corrigé de la chute ohmique de tension est égal au potentiel d'équilibre du couple Xo-X_{II}. A 25° C la variation de ce potentiel avec le pH entre 0 et 6 est linéaire de pente 54 mV par unité pH (fig. 46). Le rapport entre le nombre de protons et le nombre d'électrons fixés par Xo est donc égal à 1 et par suite la réaction d'oxydoréduction globale est la suivante :

$$Xo + 2\,e^- + 2\,H^+ \rightleftharpoons X_{II}$$

L'addition à une solution de X_{II} (de concentration 0,12 M en W) de ce Cs Cl solide, préalablement désaéré sous atmosphère d'argon fait précipiter un sel de Cs bleu. L'ensemble est agité deux heures à 40° C pour maturation des particules ; après une nuit le précipité est filtré sur verre fritté n° 4, lavé à l'eau désaérée refroidie (il est soluble dans l'eau) et séché à l'acétone désaérée.

L'analyse (degré de réduction, dosage acidimétrique, dosage du tungstène et du césium après vérification de l'absence de Na et de K) conduit à la formule

$(W_{12}\ O_{39})\ H_2\ Cs_6,\ 11\ H_2O$, en ne distinguant pas les molécules d'eau de constitution de celles d'hydratation, composition en accord avec celle du composé non réduit :

$$W_{12}\ O_{39}\ Cs_5\ K,\ 16\ H_2O\ .$$

Les 6 acidités de Xo sont fortes (cf A). Le titrage protométrique du sel de Cs de X_{II} par une base forte met en évidence deux acidités faibles de pK égaux à 4,7 et 9,3 (fig. 47). En milieu acide, le spectre de X_{II} présente deux maximums d'absorption à 630 et 960 nm (fig. 48) ; lorsque le pH augmente, ce dernier commence par se déplacer vers 980 nm puis diminue fortement. Trois zones de pH sont observées avec formation de points isobestiques. La courbe $d = f\ (pH)$ à 975 nm montre l'existence de deux sauts vers pH 5 et 9 correspondant aux pK des deux acidités de X_{II} (fig. 49).

3) Mise en évidence de X_I

Alors que Xo ne peut être étudié que jusque vers pH 6, X_{II} peut être porté en milieu alcalin jusque dans Na OH 2 M sans décomposition immédiate. Le E ½ de la vague d'oxydation de X_{II} en Xo permet donc d'obtenir le potentiel d'équilibre d'oxydo-réduc-

tion du système X_{II}-Xo à pH 6 (fig. 46). Cette vague se dédouble au-dessus de pH 7 en deux vagues anodiques de hauteurs égales (fig. 50). Le E ½ de la moins négative, égal à - 0,51 V, ne varie pas avec le pH tandis que celui de la deuxième varie linéairement avec le pH avec une pente de 51 mV par unité pH jusqu'à pH 9 et devient indépendant du pH au-dessus de pH 9 et égal à - 0,71 V à la force ionique utilisée.

Compte tenu des pK de X_{II} et du dédoublement de la vague de 2 e^- en deux vagues de 1 e^-, le diagramme (fig. 46) peut s'interpréter pour la vague X_{II} - X_I par les réactions rédox suivantes :

$$W_{12}O_{39}^{8-} \longrightarrow W_{12}O_{39}^{7-} + 1\,e^- \quad \text{si} \quad pH > 9$$

et $$W_{12}O_{39}H^{7-} \longrightarrow W_{12}O_{39}^{7-} + H^+ + 1\,e^- \quad \text{si} \quad 5{,}5 < pH < 9$$

Pour la vague X_I - Xo la réaction rédox est :

$$W_{12}O_{39}^{7-} \longrightarrow W_{12}O_{39}^{6-} + 1\,e \text{ à } pH > 5{,}5$$

Enfin $X_{II} \longrightarrow$ Xo.

$$W_{12}O_{39}H_2^{6-} \longrightarrow W_{12}O_{39}^{6-} + 2\,H^+ + 2\,e \text{ à } pH < 5{,}5$$

X_I est préparé par oxydation de X_{II} en tampon H_3BO_3 -Li OH à pH 10 et à - 0,6 V en suivant la réaction par spectrophotométrie (fig. 51) mesure du potentiel rédox de la solution et polarographie (fig. 50).

Le processus correspond à l'échange réversible de 1 électron. Il n'est pas possible de déterminer par un dosage acidimétrique le pK de X_I car il se dismute en X_{II} et Xo dans la zone du pK.

4) Composés X_{III} et X_{IV}

Jusqu'à pH 11, le E ½ de la vague cathodique de réduction de X_{II} en X_{IV} varie linéairement avec le pH (fig. 46).

Aux pH > 11, Cette vague se dédouble, faisant apparaître deux vagues de 1 e^- chacune. Dans Na OH 2 M, le polarogramme de X_{II} est ainsi constitué de quatre vagues d'égale hauteur, deux anodiques de E ½ = - 0,48 et - 0,65 V et deux cathodiques de E ½ = - 1,02 et 1,16 V (fig. 52). Le polarogramme à variation linéaire de potentiel montre que ces quatre vagues sont réversibles (fig. 53).

Les dérivés X_{III} et X_{IV} ont été obtenus en solution de concentrations en W égale à 6 10^{-3} Mole l^{-1} dans un milieu Na OH 2M par réduction, à 0° C, à - 1,1 puis - 1,3 V, paliers des vagues X_{II}-X_{III} et X_{III}-X_{IV} ; l'opération est suivie par mesure du potentiel rédox en fonction du nombre d'électrons introduits (fig. 54), par polarographie et par spectrophotométrie (fig. 55).

5) Domaines de stabilité des composés Xo, X_1, X_{II}, X_{III} et X_{IV}

Xo peut être étudié depuis les milieux acides (H_2 SO_4 2,5 M) jusqu'à pH 6 (cf A). Au-dessus de pH 6 l'anion se dégrade en paratungstate et en tungstate non condensé, comme les autres isopolytungstates (6).

Le domaine de stabilité de X_{II} est le même que celui de Xo en milieu acide, mais s'étend en milieu alcalin jusque vers Na OH 2 M. Pour des concentrations supérieures en Na OH, on observe une diminution de la hauteur totale du polarogramme avec passage de la vague X_{II}-X_{III} dans la région anodique, ce qui indique une dismutation de X_{II} en X_{III} et en Xo, Xo se dégradant en WO_4^{--} à ce pH :

$$3\ X_{II} \longrightarrow 2\ X_{III} + Xo \downarrow WO_4^{--}$$

Le domaine d'existence de X_{III} est limité à pH $\geqslant$ 11 (fig. 46) de même que celui de X_I est limité à pH $>$ 6. A pH $>$ 10 X_I subit une dismutation en X_{II} et en Xo, avec diminution de la hauteur totale du polarogramme correspondant à la destruction de Xo formé et passage de la vague X_I - X_{II} dans la région anodique, soit :

$$2\ X_I \longrightarrow X_{II} + Xo \downarrow \text{tungstate non condensé}$$

X_{IV} peut se former en milieu de pH $\geqslant$ 6 ; cependant, il est très oxydable, si bien qu'on ne peut le conserver. On observe avec le temps le passage de la vague X_{IV} - X_{II} dans la région cathodique et si le milieu est trop alcalin (Na OH 1 M) il y a décoloration de la solution et destruction de l'isopolyanion en quelques heures.

A pH $<$ 6 on ne peut pas préparer quantitativement X_{IV}. A pH 4 la réduction au palier de la vague X_{II} - X_{IV} ne s'arrête pas au degré de réduction IV. Le courant continue de passer alors qu'il apparaît une vague à un potentiel moins négatif que celui de la vague Xo - X_{II}.

Le phénomène est d'autant plus marqué qu'on est en milieu plus acide ; il sera étudié plus en détail ci-dessous.

Ainsi, à partir de Xo, il existe quatre dérivés réduits de X formant les uns avec les autres des systèmes oxydoréducteurs réversibles et rapides :

pH $<$ 5 $\quad$ Xo $\rightleftharpoons$ X_{II} $\quad$ et $X_{II} \rightleftharpoons X_{IV}$

6 $<$ pH $<$ 11 $\quad$ Xo $\rightleftharpoons$ X_I X_I $\rightleftharpoons$ X_{II} X_{II} $\rightleftharpoons$ X_{IV}

pH $>$ 11 $\quad Xo \rightleftarrows X_I \quad X_I \rightleftarrows X_{II} \rightleftarrows X_{III} \quad X_{III} \rightleftarrows X$

B) REDUCTION AU-DELA DE 4 ELECTRONS. SERIE PRIME

1) Système $X_{VI'} - X_{VIII'}$

Dans l'acide sulfurique 0,5 M, les E ½ des vagues Xo - X_{II} (A) et X_{II} - X_{IV} (B) sont respectivement égaux à - 0,17 et - 0,35 V (fig. 56-1). Une vague C dont la hauteur, comparée aux vagues de 2 e^-, équivaut à 10 e^-, et de E ½ = - 0,6 V suit la vague X_{II} - X_{IV}. Lors de la réduction électrolytique à - 0,5 V (palier de la vague X_{II} - X_{IV}) le polarogramme subit d'abord une translation dans la région anodique jusqu'au stade II, puis la vague X_{II} - X_{IV} commence à devenir anodique de façon réversible ; mais au fur et à mesure de l'augmentation du degré de réduction, le polarogramme déforme dans la région anodique et il apparaît une vague de E ½ = - 0,07 V. La réduction se poursuit au-delà de 4 e^- et la vague C diminue de hauteur. Le courant s'annule lorsque la quantité d'électricité correspondant à l'introduction de 8 e^- dans l'isopolyanion a traversé la cellule d'électrolyse.

Le polarogramme possède alors deux vagues anodiques D et E de E ½ égaux à - 0,07 et - 0,3 V et dont les hauteurs, comparées aux vagues de Xo sont approximativement de 6 et 2 e^- (fig. 56 La hauteur de la vague C, dont le E ½ n'a pas varié est maintenant de 6 e^-. Le composé obtenu est bleu et son spectre d'absorption est caractérisé par deux maximums pour λ = 634 nm et 930 nm, les coefficients d'absorption molaire étant égaux à 6400 et 7300 $mol^{-1}.l$ fig. 57).
Il est très facilement oxydable.

Ce nouveau composé, réduit à 8 e^-, ne formant pas un système rapide avec les dérivés Xo et X_{II} sera noté $X_{VIII'}$

La réoxydation de $X_{VIII'}$ à 0V, potentiel de réoxydation en Xo dans

$H_2\ SO_4$ 0,5 M, conduit effectivement à Xo. La structure de l'isopolyanion n'est donc pas détruite lors de la réduction en $X_{VIII'}$.

L'oxydation de $X_{VIII'}$ à - 0,2 V dans $H_2\ SO_4$ 0,5 M entraîne une translation du polarogramme vers la région cathodique, le potentiel de demi-vague de E ne variant pas (fig. 56, 3). Lorsque l'anion a perdu deux électrons, l'oxydation s'arrête et l'on obtient une solution brune, de degré de réduction 6 électrons par mole de X, noté $X_{VI'}$. Le système $X_{VI'} - X_{VIII'}$ apparaît réversible à l'électrolyse. L'application de la polarographie à variation linéaire de potentiel, à la vague E de $X_{VIII'}$ montre effectivement la réversibilité de cette vague : un balayage triangulaire entre - 0,45 et - 0,15 V sur goutte de mercure stationnaire donne un pic E_0 anodique et en retour un pic de réduction de l'espèce formée Er, de même hauteur sensiblement au même potentiel de - 0,28 V (fig. 58) correspondant au système $X_{VIII'} \rightleftharpoons X_{VI'} + 2e$.

Si le balayage a lieu de -0,45 V à + 0,1 V, dans la partie anodique on observe le pic E_0 de réoxydation de $X_{VIII'}$ en $X_{VI'}$ à - 0,28 V, puis le pic D_0 de réoxydation de $X_{VI'}$ en X_0 à + 0,05 V. En balayage retour, il ne correspond aucun pic de réduction à D_0 et le pic Er a pratiquement disparu ; il apparaît par contre les pics Ar et Br de réduction de X_0 en X_{II} et X_{IV}, ce qui confirme bien le retour à l'espèce initiale. Au cours du balayage retour, $X_{VIII'}$ présent dans la solution diffuse à l'électrode, est oxydé en $X_{VI'}$ aux potentiels supérieurs à - 0,25 V. La réduction de ce $X_{VI'}$ lorsque le potentiel devient inférieur à - 0,25 V donne le pic Er.

2) Mise en évidence de $X_{VII'}$

Les $E_{\frac{1}{2}}$ de vagues E et D varient linéairement avec le pH. Un dédoublement de la vague $X_{VI'} - X_{VIII'}$ apparaît dans Na OH 4 M (fig. 59 a) ; ce dédoublement n'est pas uniquement dû à

l'augmentation de la concentration en OH^- car la vague E n'est pas dédoublée dans la lithine de même concentration, mais peut être dû à un effet de force ionique comme dans le cas du métatungstate réduit à 8 électrons (7).

Aux deux vagues apparues, correspondent, en polarographie à variation linéaire de potentiel, deux pics d'oxydation dont un balayage retour montre qu'ils sont réversibles (fig 59 b). Un composé $X_{VII'}$, réduit à 7 $\bar{e}$ est donc mis en évidence ; ce dérivé forme des systèmes oxydo-réducteurs rapides et réversibles avec $X_{VI'}$ et $X_{VIII'}$.

A pH $>$ 8, le polarogramme de $X_{VIII'}$ possède une vague anodique à - 0,5 V (fig. 59 a) en plus des vagues de réoxydation de $X_{VIII'}$ et $X_{VI'}$; la comparaison des courbes E ½ en fonction du pH des systèmes $X_{VI'}$ - Xo et Xo -X_I (fig. 46) montre qu'au potentiel d'oxydation de X_{VI}, c'est le dérivé X_I et non Xo qui se forme à l'électrode. Lorsque le potentiel croît, X_I s'oxyde en Xo en donnant la vague d'oxydation de X_I et E ½ = - 0,5 V indépendant du pH.

Seuls les dérivés $X_{VI'}$, $X_{VII'}$ et $X_{VIII'}$ forment des couples rédox réversibles et rapides dans cette série. L'étude des propriétés de la vague C montre que les réductions suivantes entraînent un changement de série.

C) REDUCTION AU-DELA DE $X_{VIII'}$. SERIE SECONDE

L'application d'un balayage triangulaire sur la vague C de $X_{VIII'}$ (fig. 60 a) dans H_2SO_4 0,5 M montre qu'au pic de réduction Cr situé à - 0,66 V ne correspond pas de pic d'oxydation réversible ; il apparaît un petit pic à - 0,55 V et un plus important à - 0,025 V en plus des pics d'oxydation de $X_{VIII'}$ existant (- 0,28 V et + 0,04 V). Un premier balayage anodique puis un nouveau balayage cathodique entre - 0,45 et - 0,7 V (fig. 60 b)

montre que le pic apparu à - 0,55 V ci-dessus correspond à un transfert électronique réversible.

La réduction électrolytique de $X_{VIII'}$ en milieu H_2SO_4 0,5 M et à - 0,75 V conduit aux résultats suivants : à mesure que le degré de réduction augmente, la partie anodique du polarogramme se déforme (fig. 61 a). La vague E diminue de hauteur et finit par disparaître. La hauteur de D augmente sans que son E ½ subisse une modification apparente. C diminue linéairement lorsque le degré de réduction augmente (fig. 61 b) et devrait s'annuler après fixation, par l'anion, de 14 e^- au total puisque la hauteur de la vague C de $X_{VIII'}$ est de 6 e^-. En fait, le courant ne s'annule pas complètement et se stabilise entre 5 et 10 % de sa valeur initiale, donnant lieu à une petite vague cathodique (fig. 61 a polarogramme n° 5). En opérant dans H_2SO_4 2,5 M le courant s'annule effectivement lorsque l'anion est réduit à 14 e^- ; la vague C a alors complètement disparu (fig. 62 a), le composé obtenu, noté $X_{XIV''}$, est bleu. Son maximum d'absorption se situe à 600 nm (fig. 57). $X_{XIV''}$ possède dans H_2SO_4 2,5 M une vague anodique réversible de E ½ = - 0,48 V et une autre vague anodique de E ½ = - 0,05 V (fig. 62).
La reoxydation électrolytique à - 0,3 V conduit à un composé réduit à 12 e^-, brun noté $X_{XII''}$. Le système $X_{XII''}$ - $X_{XIV''}$ est réversible et rapide.
L'oxydation de $X_{XII''}$ en Xo se fait par une vague unique de E ½ = - 0,05 V dans H_2SO_4 2,5 M. Sur goutte stationnaire, un balayage triangulaire montre (fig. 62 b) que cette vague se dédouble en deux pics de même hauteur et de potentiels E_p = + 0,02 et + 0,06 V dans H_2SO_4 2,5 M. Le mécanisme de réoxydation de $X_{XII''}$ en Xo fait donc intervenir $X_{VI'}$ comme intermédiaire.
Si l'on opère en milieu alcalin (Na OH 1 M) la vague d'oxydation de $X_{XII''}$ se dédouble en deux vagues d'égales hauteurs (fig. 63 a) de E ½ = - 1 V et - 0,71. Un balayage triangulaire sur la vague de E ½ = - 1 V (fig. 63 b) montre qu'elle correspond à un processus

électrochimique irréversible. Le composé obtenu à - 0,8 V se réduit en donnant un pic de E_p = - 1,25 V correspondant à la formation de $X_{VIII'}$ à partir de $X_{VI'}$ dans ce milieu. Un deuxième balayage anodique montre en effet que cette étape de réduction est réversible (apparition du pic anodique $X_{VIII'}$ - $X_{VI'}$).

Le mécanisme d'oxydation de $X_{XII''}$ en Xo est donc le suivant :

$$X_{XII''} \longrightarrow X_{VI'}$$

suivi de : $X_{VI'} \longrightarrow Xo$ le passage de la série seconde à la série initiale se faisant par l'intermédiaire de la série prime.

D) REDUCTION AU-DELA DE $X_{XIV''}$: SERIE TIERCE

Les deux composés réduits à 12 et 14 e^- sont les seuls appartenant à la série seconde. La réduction de X à un stade supérieur nécessite d'opérer dans $H_2 SO_4$ 2,5 M afin que les vagues cathodiques suivantes soient suffisamment séparées. Dans ce milieu $X_{XIV''}$ présente deux vagues de réduction (fig. 62 a) dont la première ($E_{\frac{1}{2}}$ = - 0,69 V) a une hauteur voisine de 10 $\bar{e}$. La réduction électrolytique au potentiel du palier de cette vague conduit à un précipité rouge.

Le degré de réduction du composé obtenu est difficile à mesurer, celle-ci n'étant pas quantitative. La quantité d'électricité mesurée est beaucoup plus grande que la quantité théorique par suite sans doute d'une réduction partielle des protons. D'autre part, le précipité étant très peu soluble dans l'acide sulfurique, l'oxydation par le permanganate s'effectue sur un milieu hétérogène. Cette mesure du degré de réduction comparée au

dosage du tungstène conduit néanmoins à admettre que le composé obtenu est réduit à 24 e^- ; on le notera $X_{XXIV'''}$.

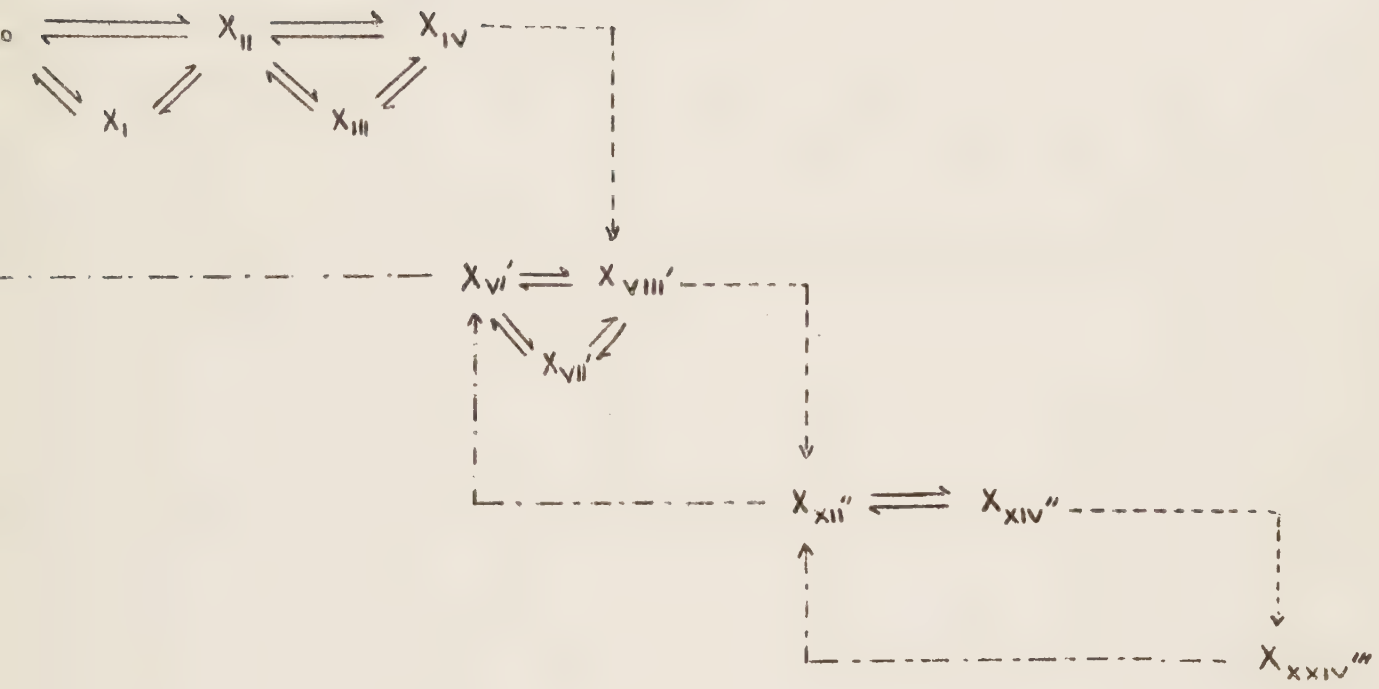
La solubilité de $X_{XXIV'''}$ est très faible dans l'acide sulfurique et elle décroît lorsque la concentration en acide diminue. Il n'est soluble qu'en milieu alcalin dans l'hydroxyde de tétraméthylammonium 0,1 M. Dans ce milieu, l'oxydation de $X_{XXIV'''}$ se fait suivant une vague unique de $E\ ½ = -0,8$ V. En polarographie oscillographique, il n'y a pas de dédoublement du pic correspondant dont le $Ep = -0,71$ V.

Dans l'acide sulfurique 2,5 M, la faible solubilité de $X_{XXIV'''}$ permet d'obtenir le polarogramme à variation linéaire de potentiel.
Dans la partie anodique, le polarogramme présente un pic important à - 0,01 V suivi de deux pics plus petits à + 0,025 et + 0,075 V, ce qui laisse supposer que la réoxydation ne se fait pas en une seule étape mais qu'elle passe par les intermédiaires des séries seconde et prime (fig. 64 a).

Le balayage cathodique effectué ensuite à partir du produit obtenu à + 0, 1 V donne le polarogramme de Xo dans le même milieu (fig. 64 b).
Ceci prouve que la réoxydation de $X_{XXIV'''}$ conduit bien au produit non réduit de départ.

Au cours de la réduction de Xo jusqu'au stade 24 e^- correspondant au degré de valence 4 de tous les tungstènes, il n'y a pas destruction de la structure fondamentale de l'isopolyanion de départ et le tungstène IV obtenu à partir de Xo a donc une structure bien particulière, différente de celle qu'on peut obtenir par d'autres méthodes (réduction des oxychlorures de tungstène ou réduction des autres isopolytungstates).

L'ensemble des oxydoréductions sur le X peut se résumer par le schéma suivant :



SCHEMA DE LA REDUCTION DE X JUSQU'A 24 e

⇌ oxydoréduction réversible

---- réduction non réversible

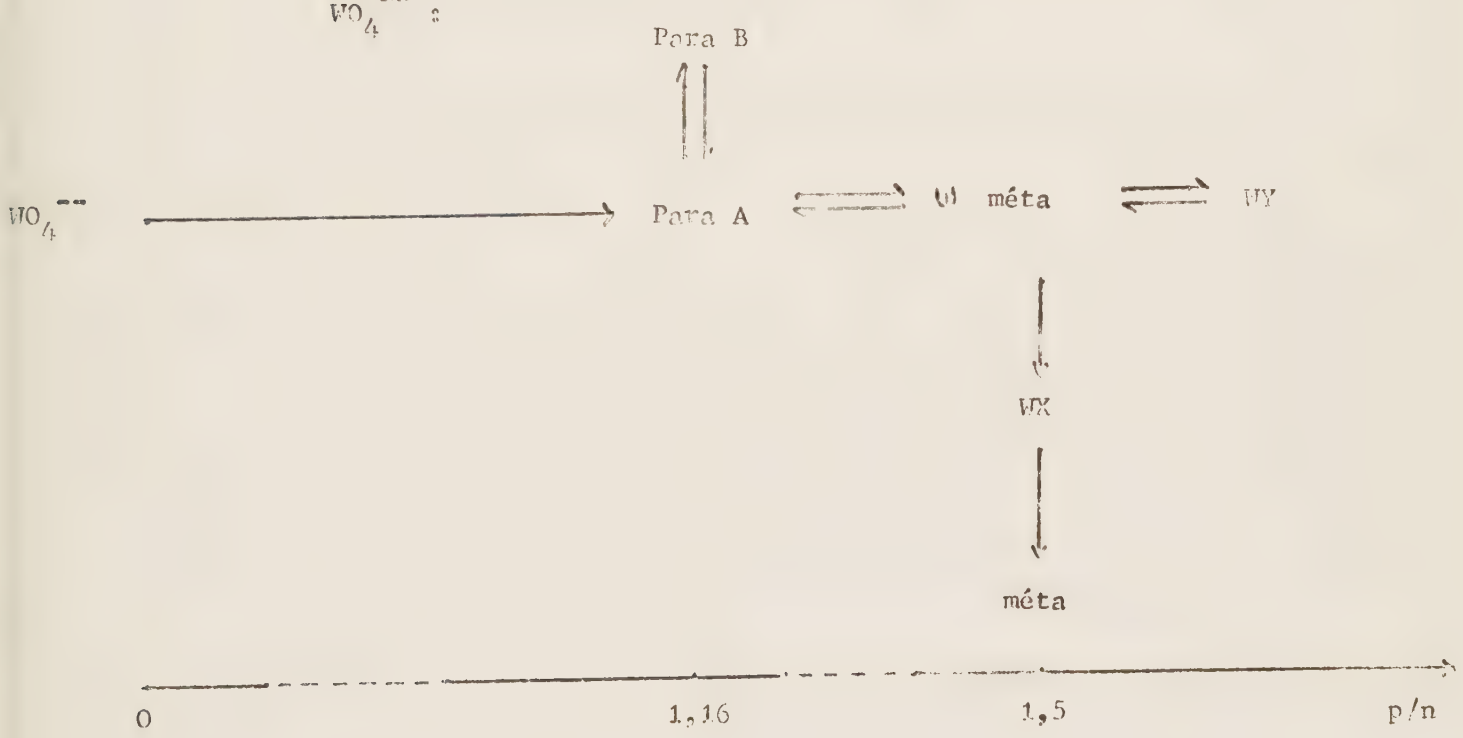
—.—.— oxydation non réversible

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié les différentes espèces polytungstiques apparaissant lors de l'acidification de l'ion WO_4^{--} suivant l'équation :

$$n\ WO_4^{--} + pH^+ \longrightarrow \text{polytungstate} + \text{eau}$$

En fonction du rapport p/n, ces isopolytungstates peuvent se classer dans un schéma faisant apparaître leur filiation à partir de WO_4^{--} :



Après avoir déterminé les conditions d'obtention à l'état pur des différents produits, nous les avons analysés et la technique d'ultracentrifugation nous a permis de mesurer leur masse molaire et d'obtenir ainsi le degré de condensation n.

Les formules des isopolytungstates sont donc les suivantes :

- Paratungstate A $(H\ W_6\ O_{21})\ Na_5,\ 14\ H_2O$

- Paratungstate B $W_{12}\ O_{41}\ Na_{10},\ 28\ H_2O$

- ψ métatungstate $(W_{12}\ O_{39})\ H\ M_5,\ 17\ H_2O$ (M = 93 % K 7 % Na)

- tungstate Y $(H\ W_{12}\ O_{39})\ K_5,\ 4\ H_2O$

- tungstate X $(W_{12}\ O_{39})\ Cs_5\ K,\ 16\ H_2O$

- ion métatungstate $(H_2\ W_{12}\ O_{40})^{6-}$,

sans distinction des molécules d'eau de constitution ou de cristallisation.

Au point de vue électrochimique, les polytungstates sont caractérisés par des polarogrammes sur goutte de mercure parfaitement définis et différentiés, ce qui permet de les caractériser analytiquement. L'application de la polarographie à variation linéaire de potentiel sur goutte de mercure stationnaire et de la réduction préparative sur cathode de mercure a permis de préciser les mécanismes de réduction et de préparer un certain nombre de dérivés de valences mixtes du tungstène, fortement colorés.

Pour chaque isopolytungstate, les différentes étapes peuvent se classer en séries, à l'intérieur desquelles les échanges électroniques sont réversibles, le polarogramme ne subissant qu'une translation entre un dérivé réduit, et le dérivé réduit supérieur de la série.
Le passage d'une série à une autre s'effectue avec transformation du polarogramme.

Par réoxydation de tous les dérivés réduits des polytungstates, on obtient l'isopolytungstate qui leur a donné nais-

sance, ce qui prouve que la structure fondamentale de l'ion n'est pas modifiée au cours de ces réductions.

En-dehors du paratungstate B, seule la structure de l'ion métatungstate, identique à celle de l'acide 12-tungtophosphorique (46-47) est connue actuellement. On peut penser que les propriétés voisines des autres isododécatungstates: (Ψ , Y, X) sont dues à des structures différent peu de celle du métatungstate ; une étude cristallographique de ces composés devra être entreprise afin d'expliquer l'isomérie de ces quatre isododécatungstates.

BIBLIOGRAPHIE

1) G.SCHWARZENBACH, J. MEIER, J. inorg. Chem. 8, 302, 1958

2) G. SCHWARZENBACH, G. GEIER et J. LITTLER, Helv. Chem. Acta 45, 2601 (1962)

3) P. SOUCHAY Ions minéraux condensés Masson Ed. 1969

4) K.H. TYTKO et O. GLEMSER Z. Naturförch. 26 b, 1971 (659-678)

5) O. GLEMSER et Th. TYTKO Chimia 23 (12), 1969, 494-502

6) O.GLEMSER et Th. TYTKO Zeit. Naturforsch 246, 5, 1969 (648)

7) " " " " 256, 4, 1970 (429)

8) P.SOUCHAY Annales de Chimie 18, (61 et 73), 1943

9) I. LINDQUIST Acta Crystallogr. (Copenhagen) 5, 667 1952

10) W.N. LIPSCOMB Inorg. Chem. 4 (1) 132 1965

11) C.TOURNE Bull. Soc. Chim. Fr. n° 9 (3196) 1967

12) P.SOUCHAY et J.P. LAUNAY C.R. Acad. Sc. Paris 268 (1354) 1969

13) J.P. LAUNAY " " " " 269 (971) 1969

14) J.P. LAUNAY, P. SOUCHAY et M. BOYER Coll. Czechoslov Chem. Commun. 36, 1971

15) ALBERTINI DES Marseilles 1964

16) B. Le MEUR et F. CHAUVEAU Bull. Soc. Chim. France 1970 11 p.3834

17) D.L. KEPERT Prog. Inorg. Chem. 4 (199) 1962

18) SASAKI Acta Chim. Scand. 15 (175) 1961

19) F.CHAUVEAU Bull. Soc. Chim. France 1960 834

20) J. AVESTON Inorg. Chem. 3 n° 7 1964 (981)

21) O.GLEMSER et W. HOLZNAGEL Angew. Chem. 72 (918) 1960

22) B.I. SPICYN, I.D. KOLLI, K.I. LUNK et S.F. ALIEVA
Izv. Acad. Nauk. SSSR Ser. Khim. n° 5 (987) 1969

23) I.HODARA et I. BALOUKA Electrochemica Acta 1970, vol. 15 (283)

24) O.GLEMSER, W.HOLZNAGEL, W. HOLTSE et E. SCHWARZMANN
Z. Naturförsch 1965 20 b (725)

25) P. SOUCHAY, F. CHAUVEAU et B. LE MEUR C.R. Acad. Sc. t 270 (1401) 1970

26) O.GLEMSER et W. HOLTJE Z. Naturforsch 20b 492 (1965)

27) G. CHARLOT Analyse quantitative minérale 5° éd. Masson Ed. Paris p. 957

28) Ibid p 874

29) F.B. SHERMAN et V.A. KLIMOVA Izv. Akad. Nank. SSSR Ser. Khim. 1971 5 (120)

30) H.G. HELIAS Méthode de l'ultracentrifugation analytique Beckmann Inter Ed.

31) W.J. ARCHIBALD J. Phys. Chem. t 51 1947 (1204)

32) J.M. SAVEANT Electrochim. Acta 12 (999) 1967

33) M. WOLF et J. P. SCHWING C.R. Acad. Sc. Paris t 268 (1339) 1969

34) K.O. PEDERSEN, J. Phys. Chem. t 62 1958 p. 1282

35) G. PANNETIER et P. SOUCHAY Cinétique chimique Masson Ed.

36) J. HEYROVSKY et J. KUTA Principles of polarography Academic Press New-York 1966

37) J. DVORAK Chem. Listy 47, (1953) 969 et Coll. Czech. Chem. Comm. 19 (1954) 39

38) F.LAVIRON Bull. Soc. Chim. France 1970, 1637

39) R.H. WOPSCHALL, I. SHAIN Anal. Chem. 39, 1514 (1967)

40) G.M. VARGA, E. PAPACONSTANTINOU et M.T. POPE Inorg. Chem. vol. 9 n° 3 (1970) 662

41) C.M. WOLFF et J.P. SCHWING C.R. Acad. Sc. Paris 1969 t. 268 (571)

42) B.Le MEUR Thèse de 3° cycle Paris 1969

43) J.P. LAUNAY Résultats non publiés

44) P. SOUCHAY et G. HERVE C.R. 261 (1965) 2486

45) G. HERVE et P. SOUCHAY C.R. 265 (1967) 805-807

46) KEGGIN J.F. Nature 131, 909 (1933)

47) Signer R. et H. GROSS Helv. Chim. Acta 17 1076 1934

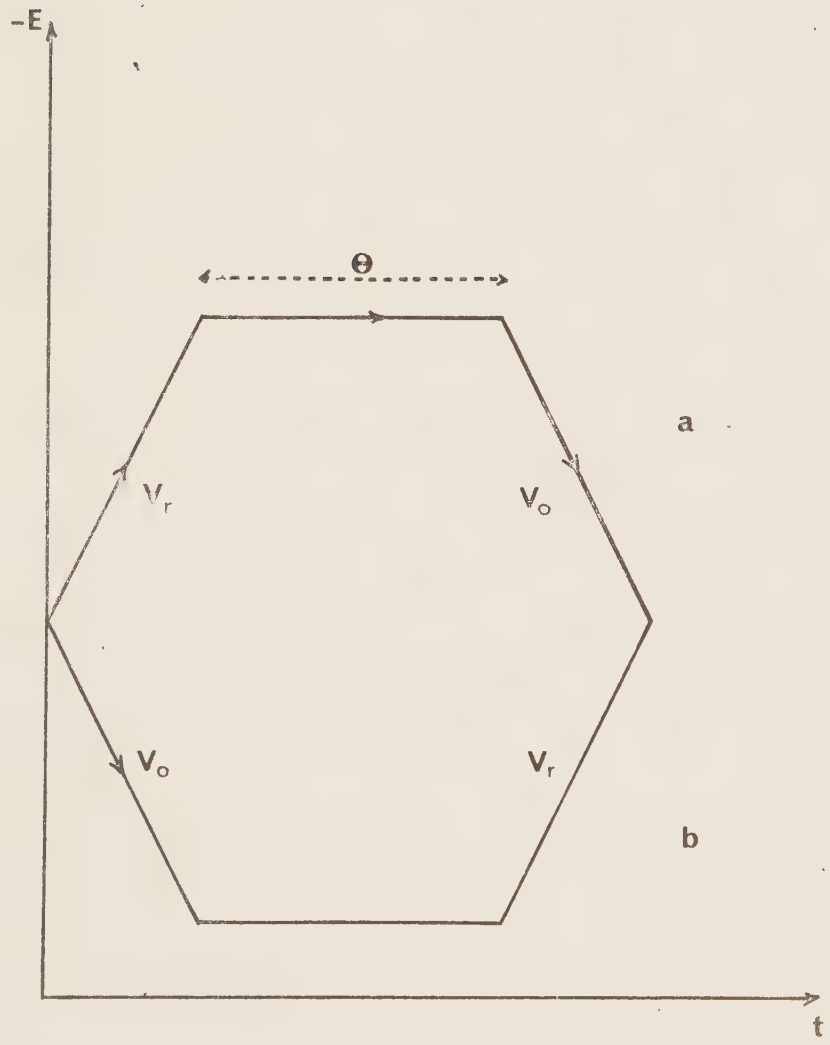


Figure 1

Forme des signaux utilisés en balayage à variation linéaire de potentiel

a) Etude d'une réduction

b) " " oxydation

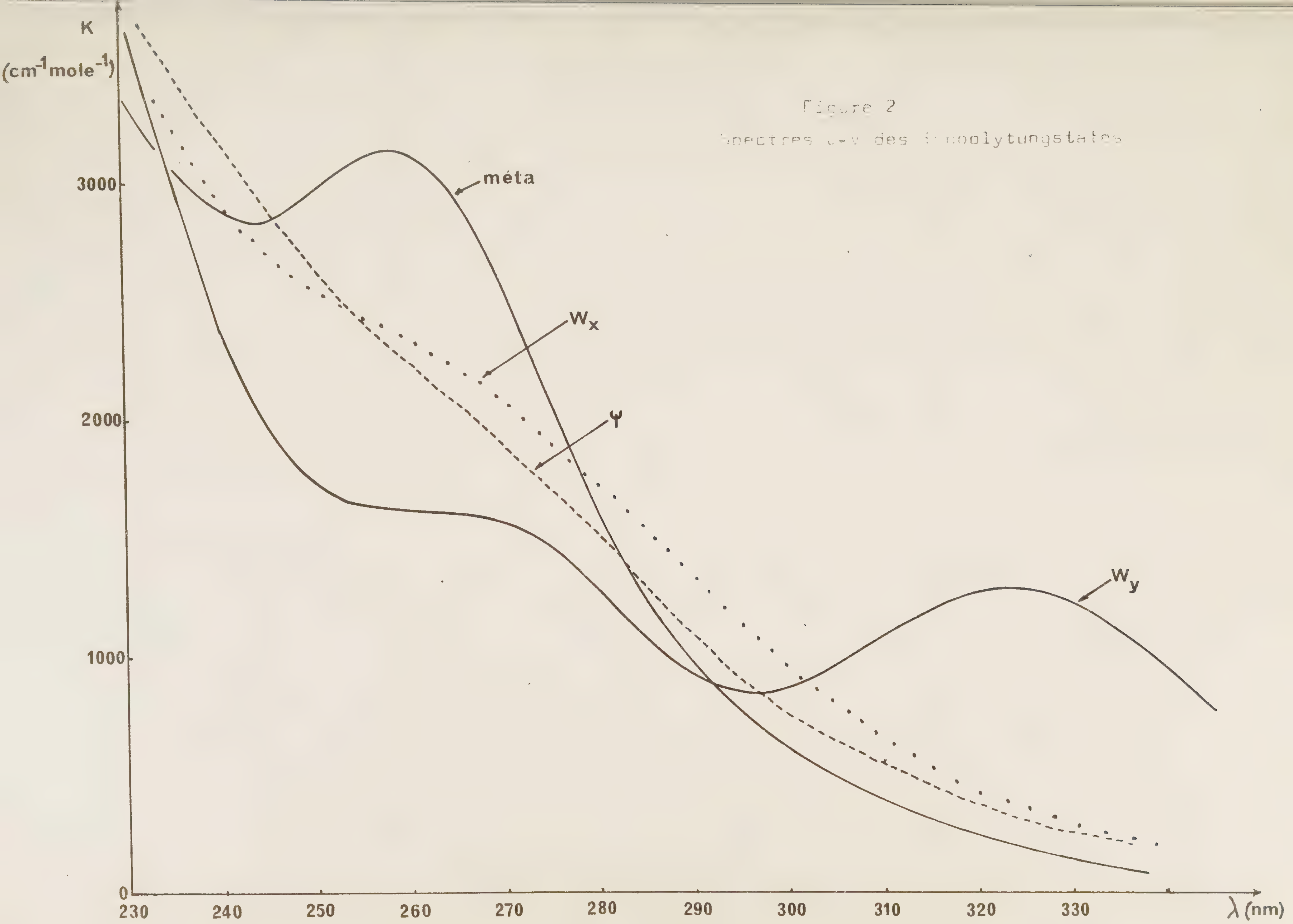
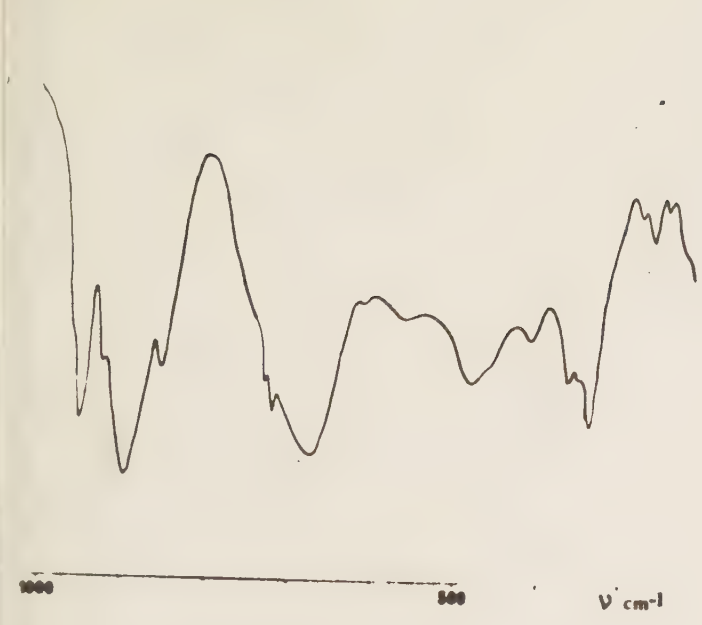


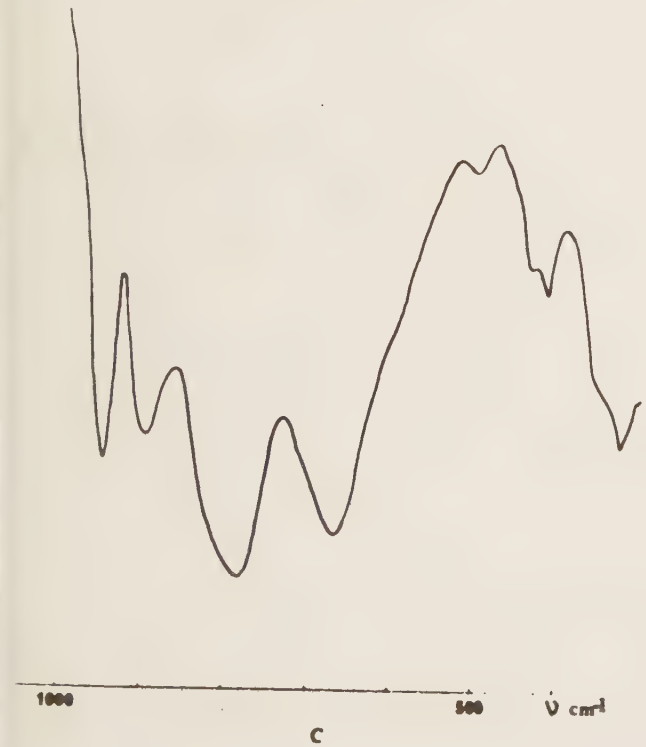
Figure 2

Spectres u-v des [illegible]polytungstates

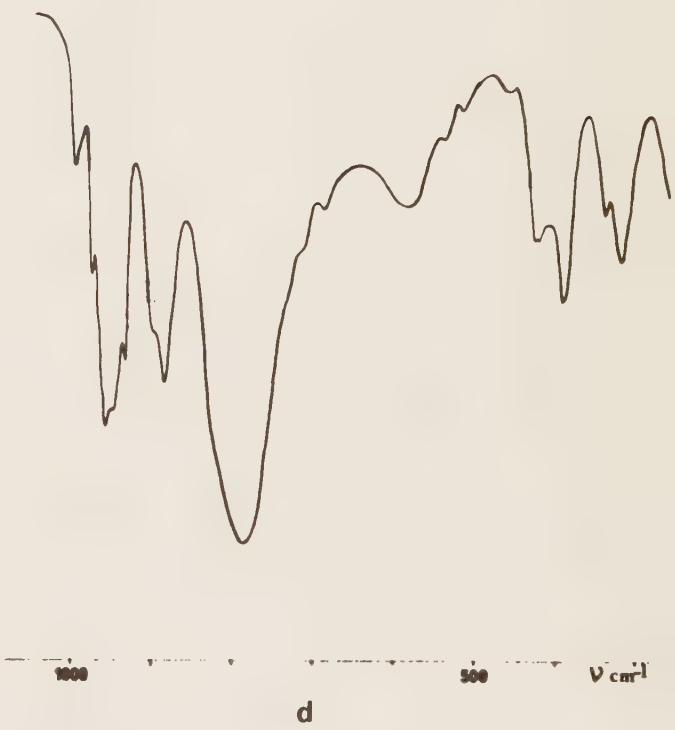


a

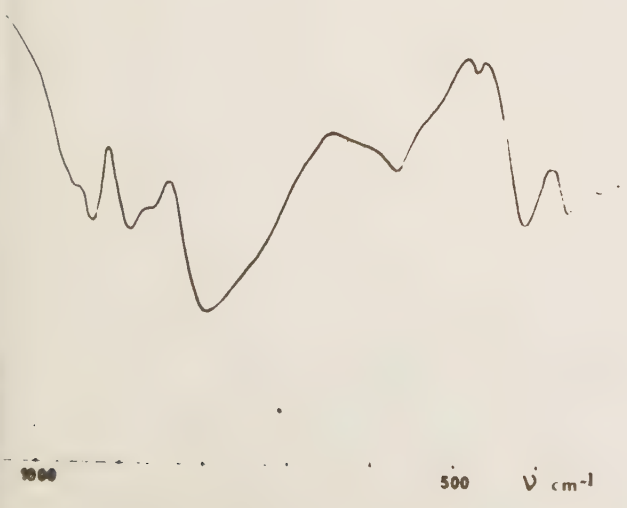
b



c



d



e

Fig. 3

Spectres I.R. des isopolytungstates

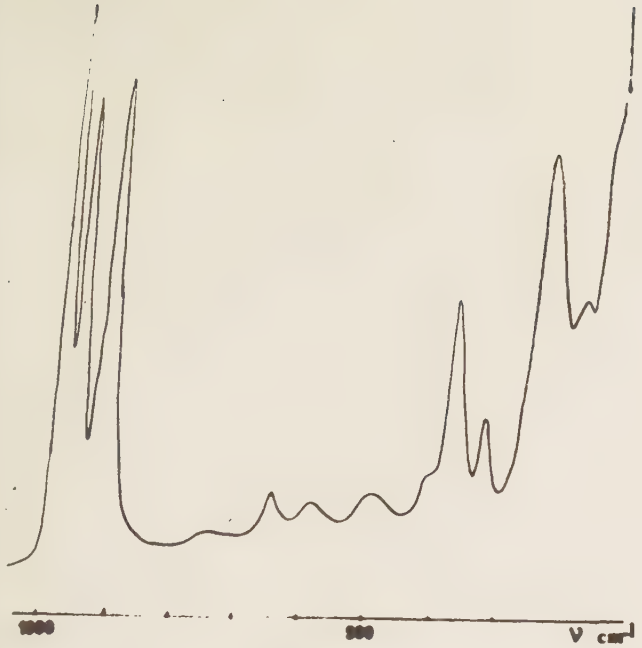
a) Paratungstate A

b) " B

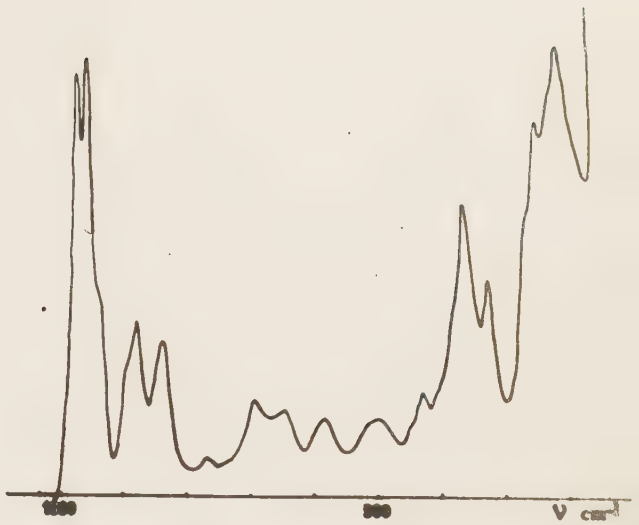
c) métatungstate

d) tungstate Y

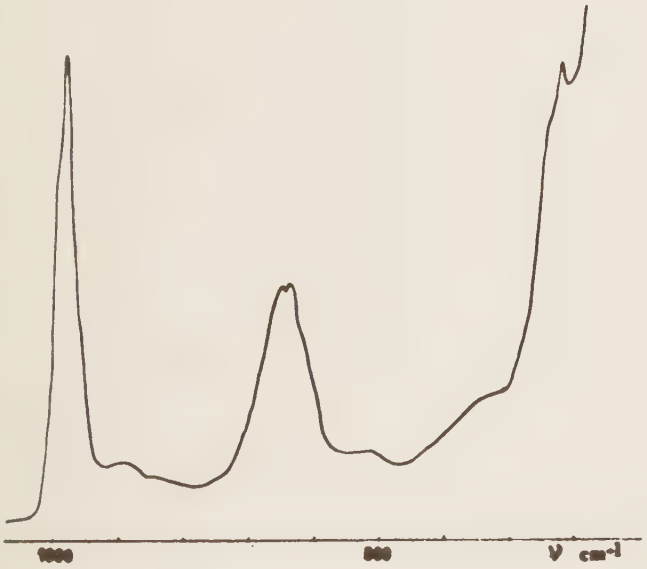
e) tungstate X



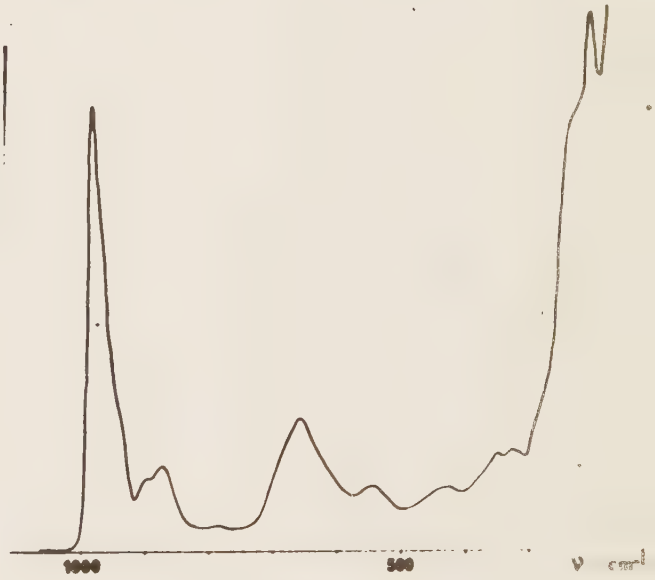
a



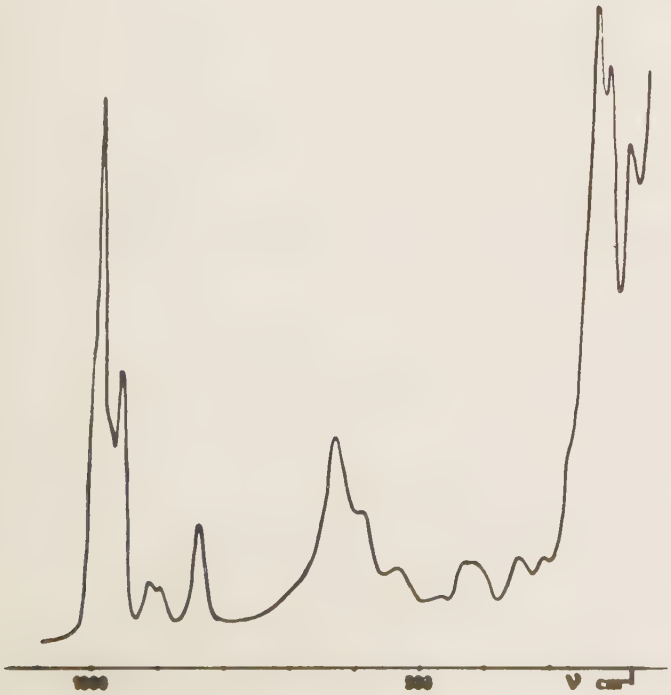
b



c



e



d

Fig. 4
Spectres Raman des isopolytungstates
a) paratungstate A
b) " B
c) métatungstate
d) tungstate Y
e) tungstate X

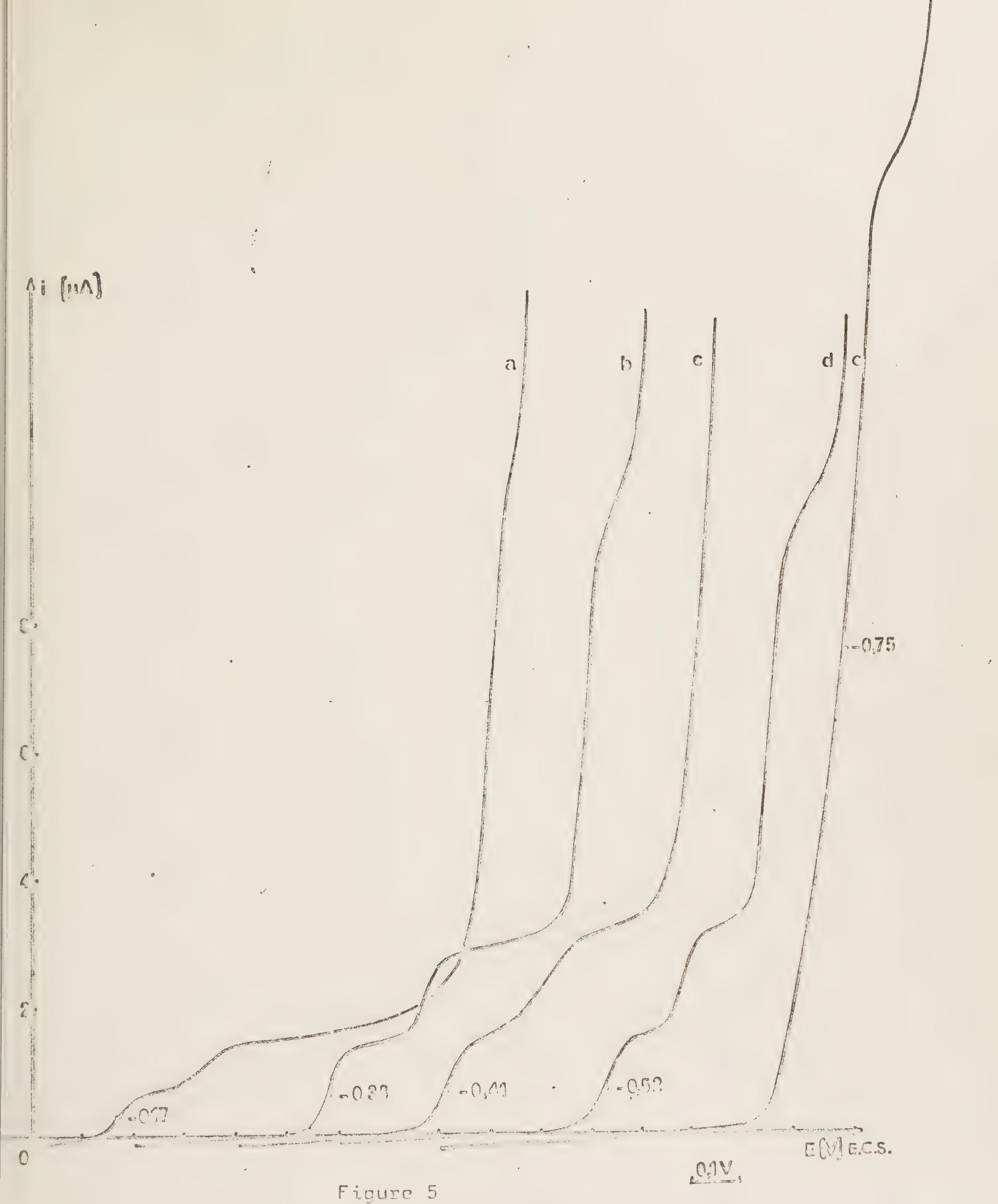


Figure 5

Polarogrammes sur gouttes de mercure des isopolytungstates

C_W = 6 10^{-3} M/l pH = 2,5 tampon {formiate 0,5 M/l / NaCl 0,5 M/l} t_p = 20°C

a) W_Y ; b) W_X ; c) W ; d) mûta ; e) para B .

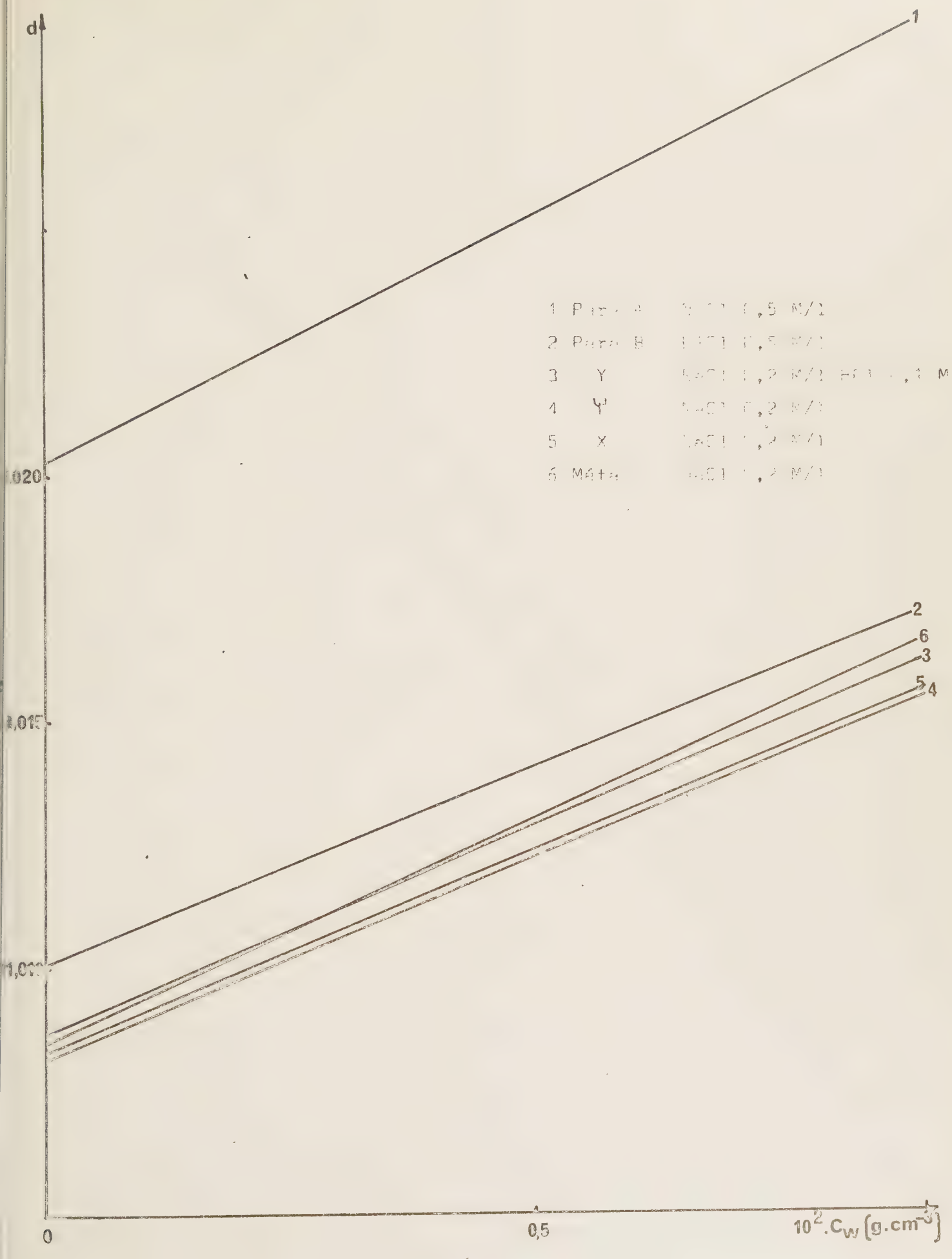


Figure 6

Densité des solutions de polytun [illegible] en fonction

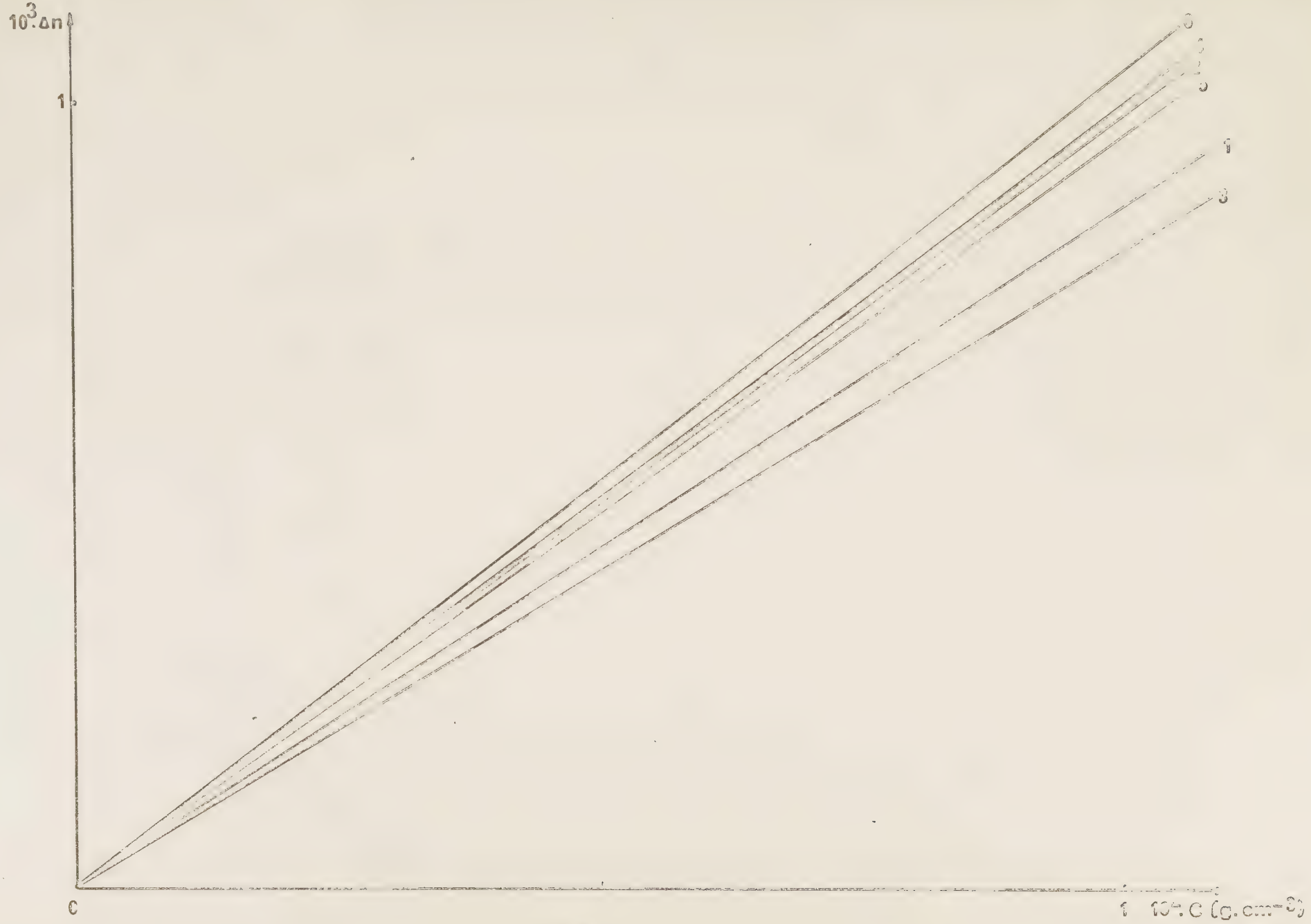


Figure 7

Figure 8

Cliché Schlieren obtenu sur le Ψméta après une centrifugation de 20 mn. à 36000 t/mn . Concentration 10^{-2} g/ml . Cellule de 30mm . Rotor AnE tp 20°C .

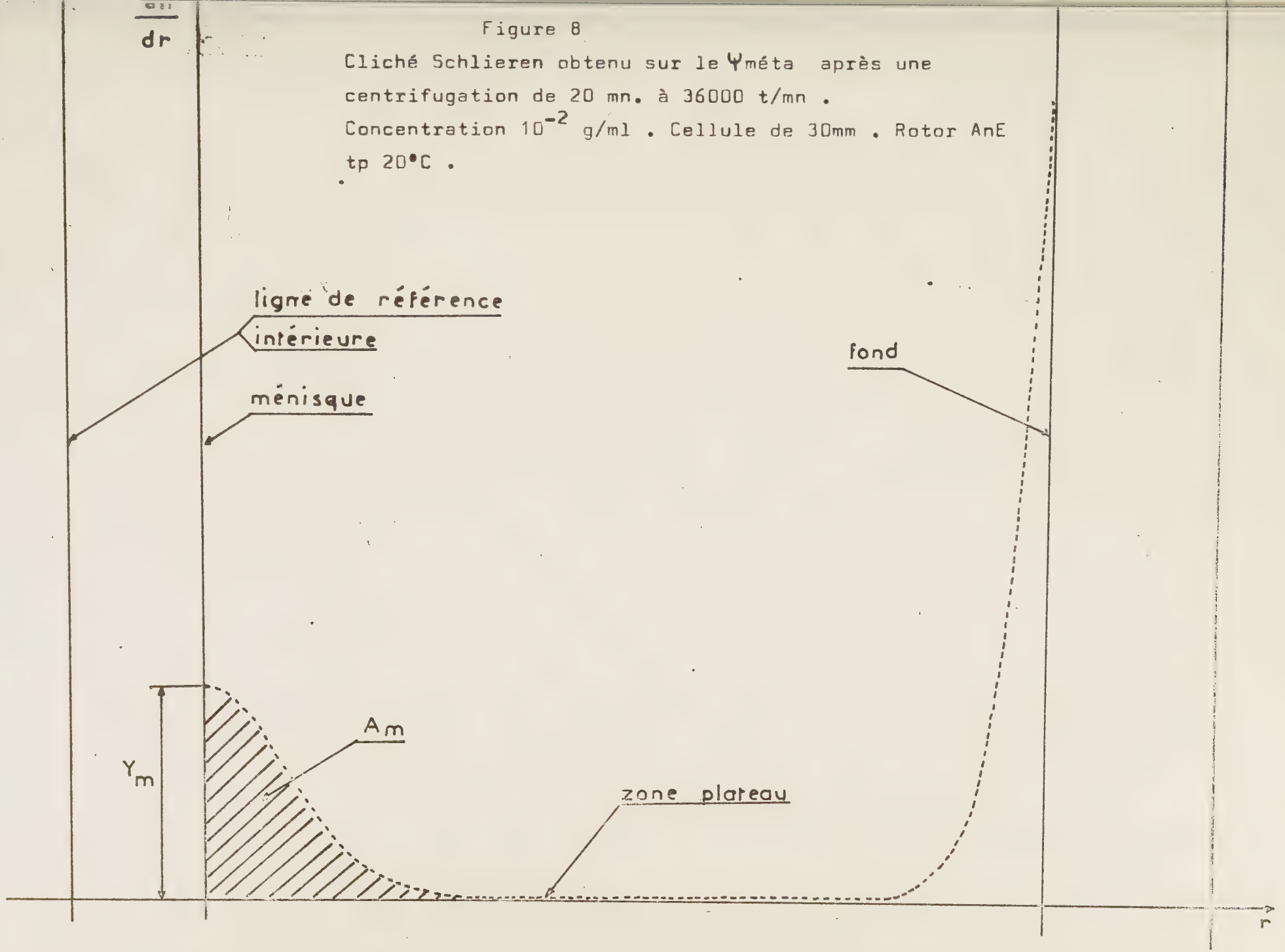


Figure 9

Para A

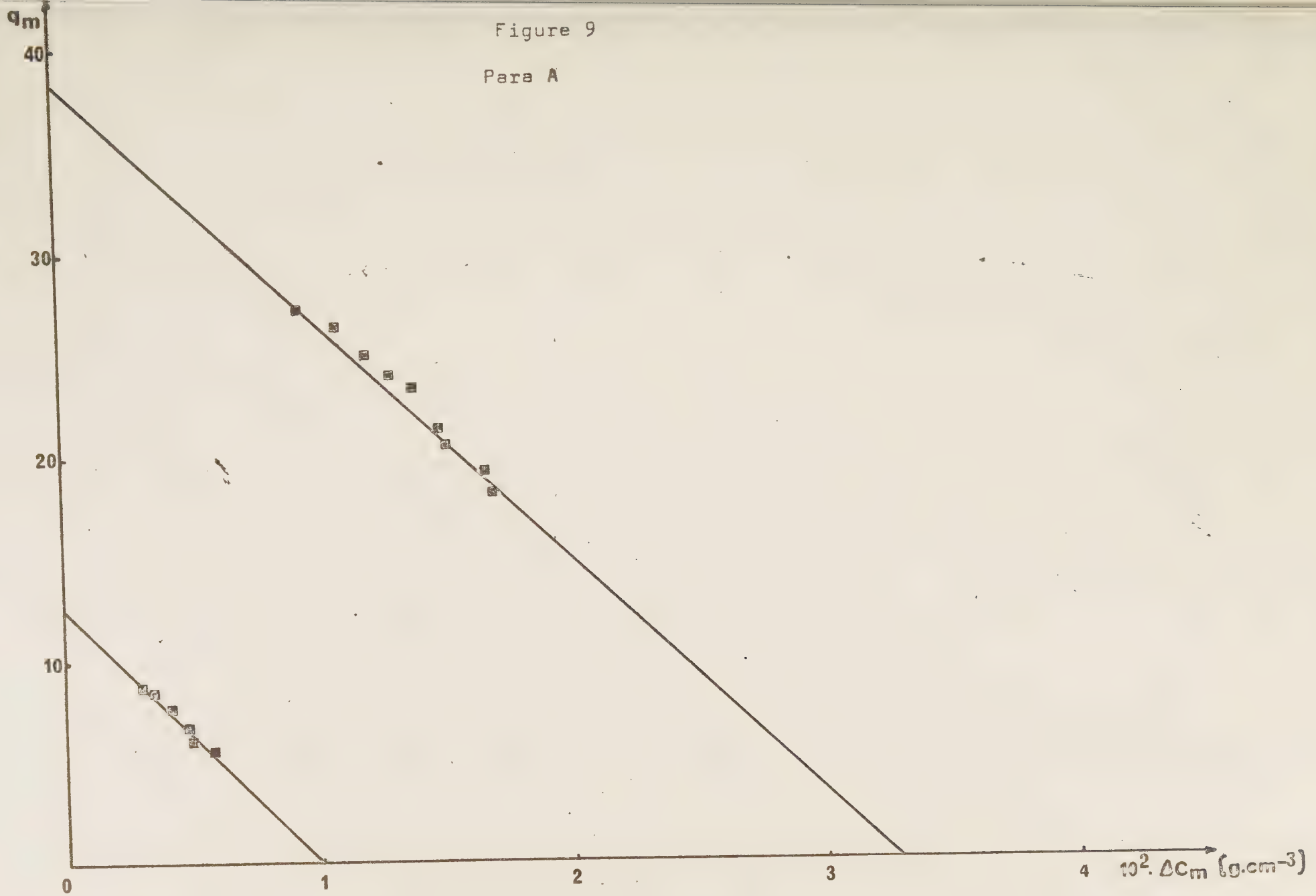


Figure 9

Para B

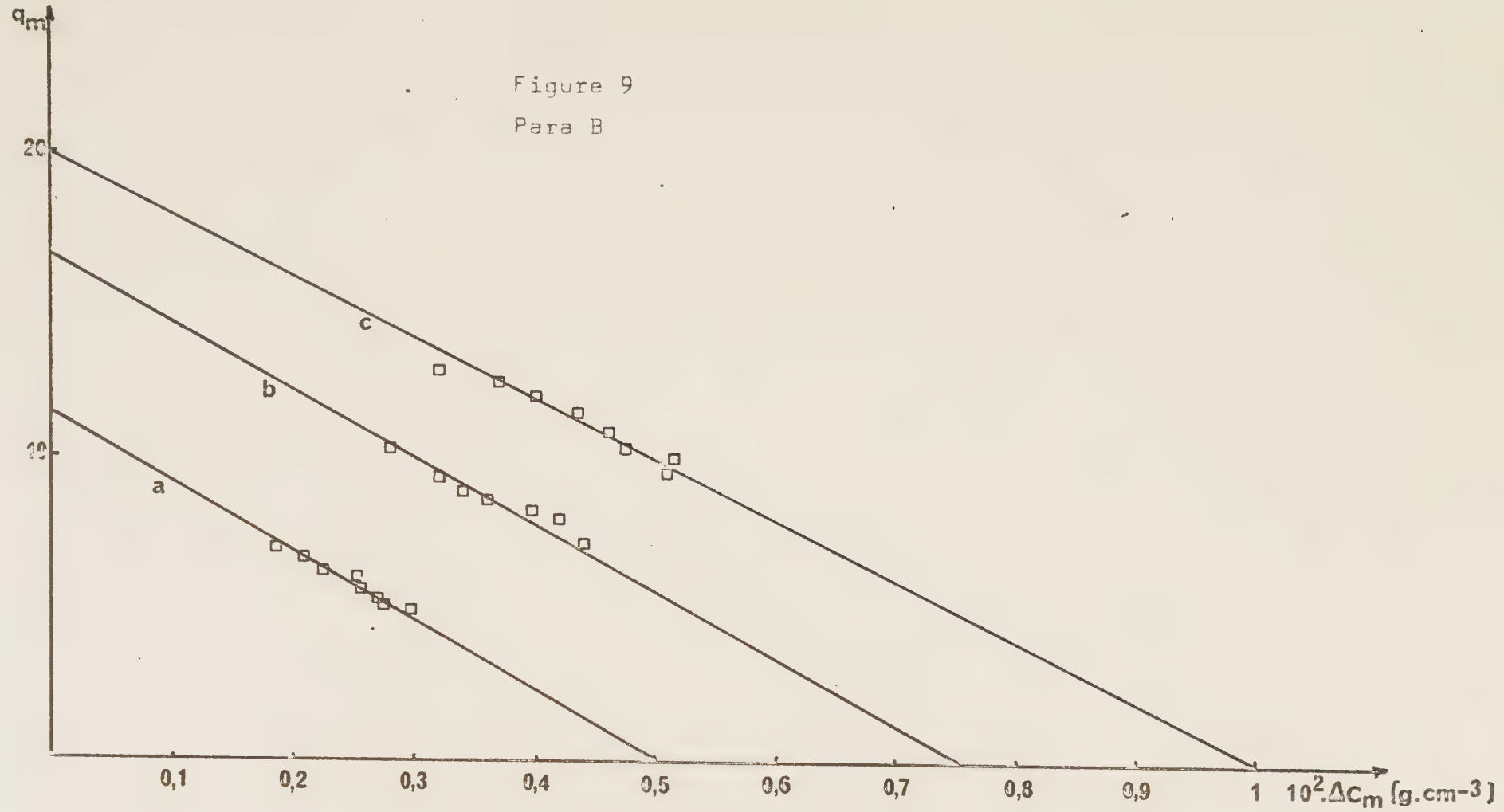


Figure 9

γ métatungstate

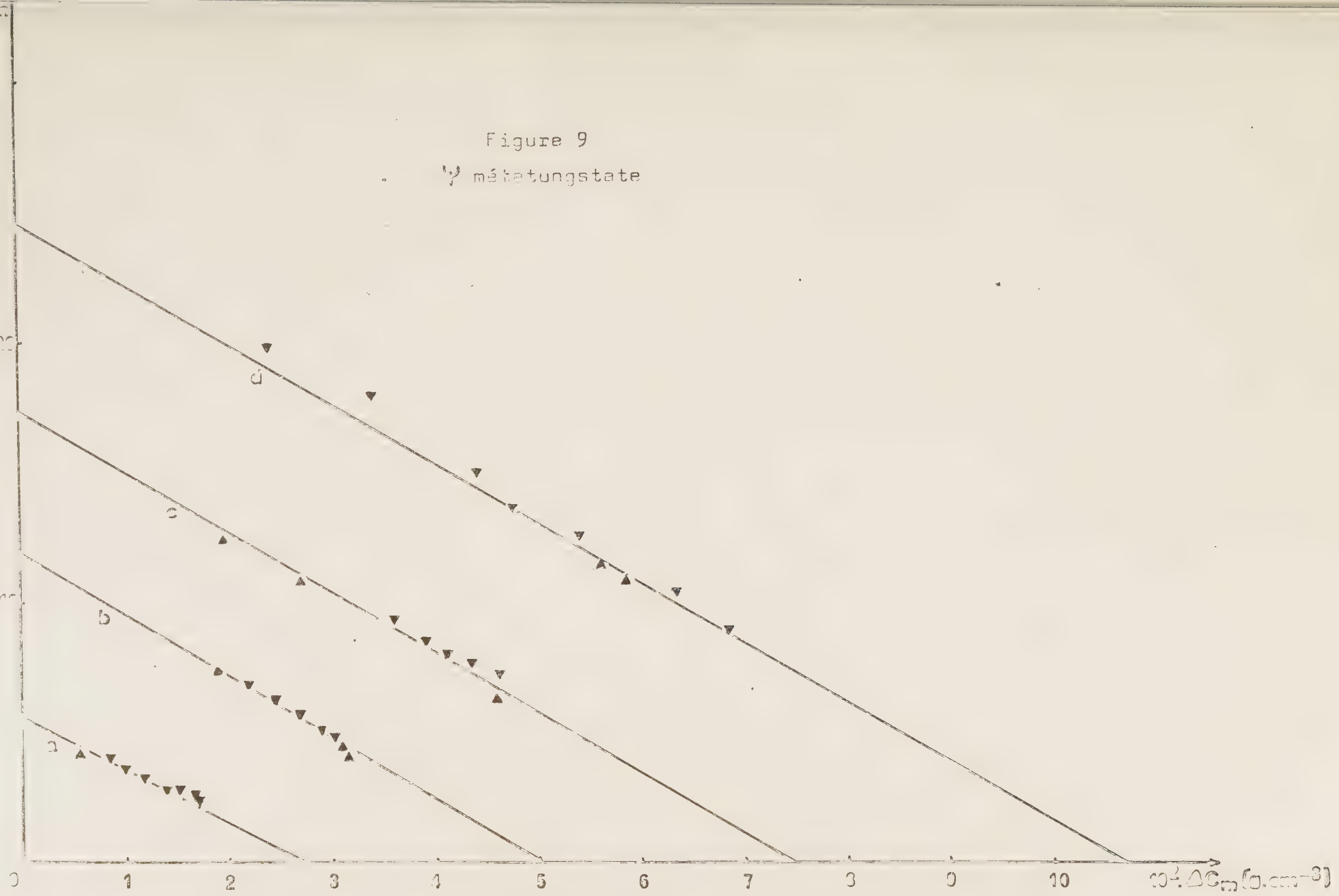


Figure 9

Tungstate Y

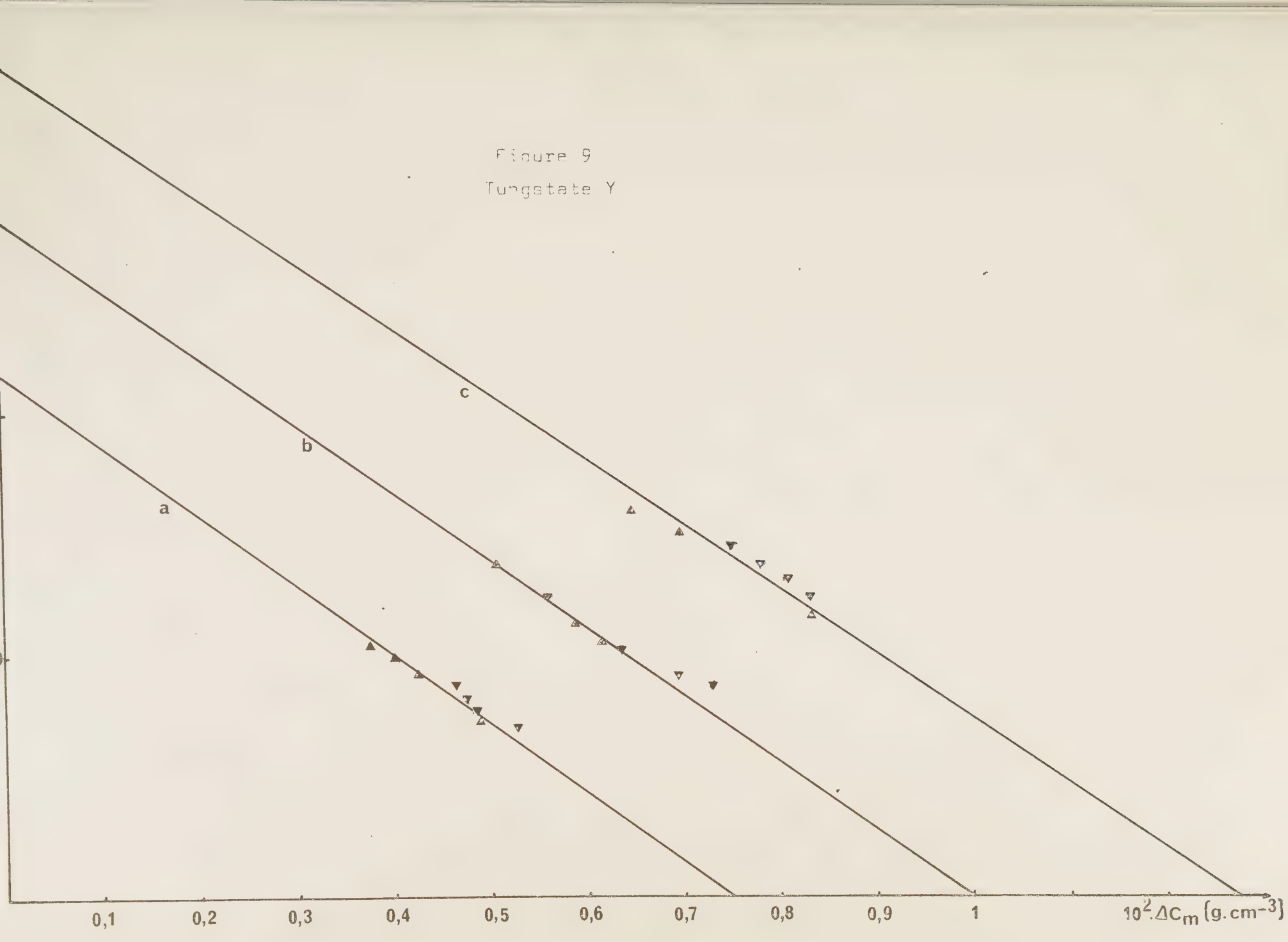


Figure 9

Tungstate X

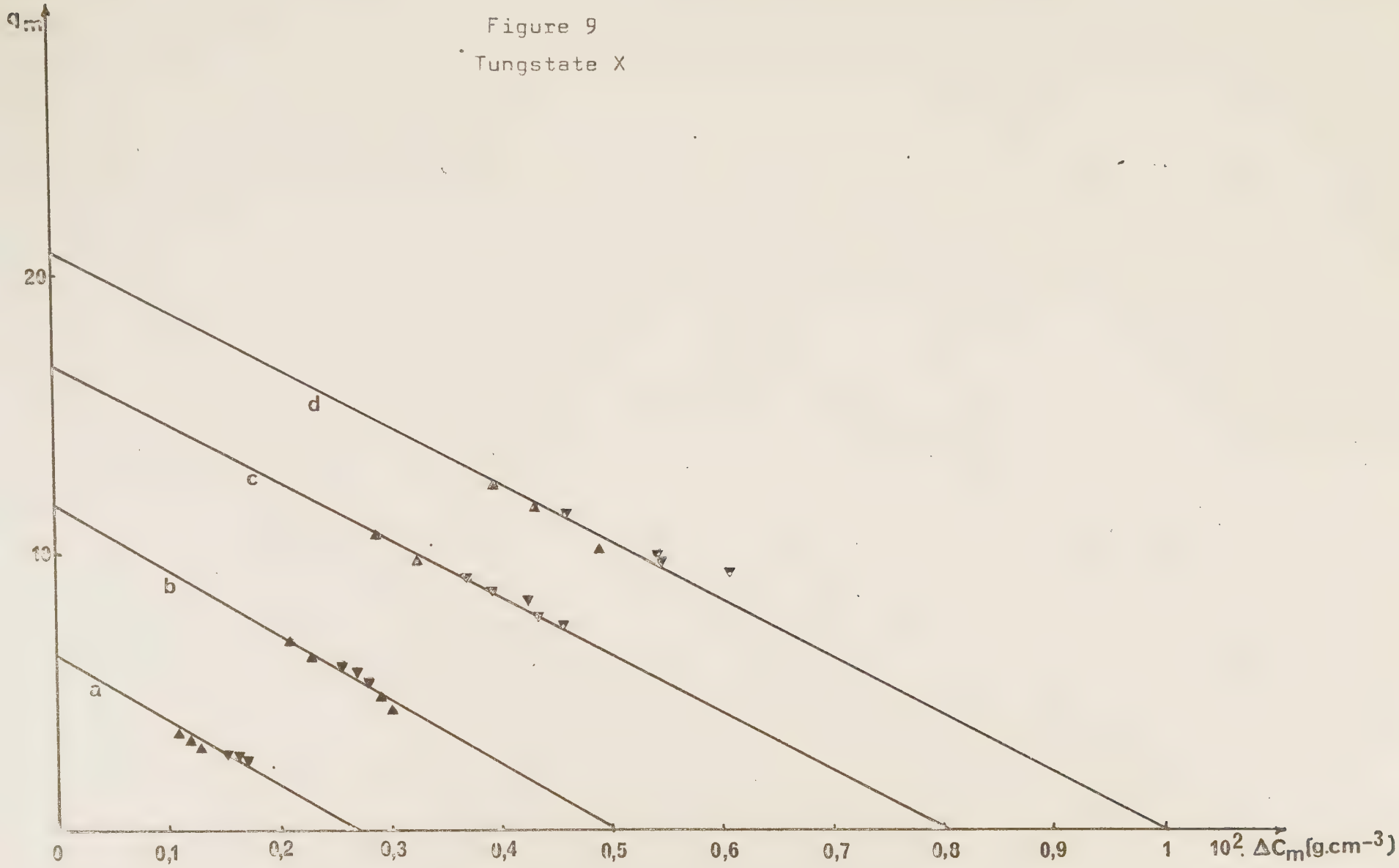
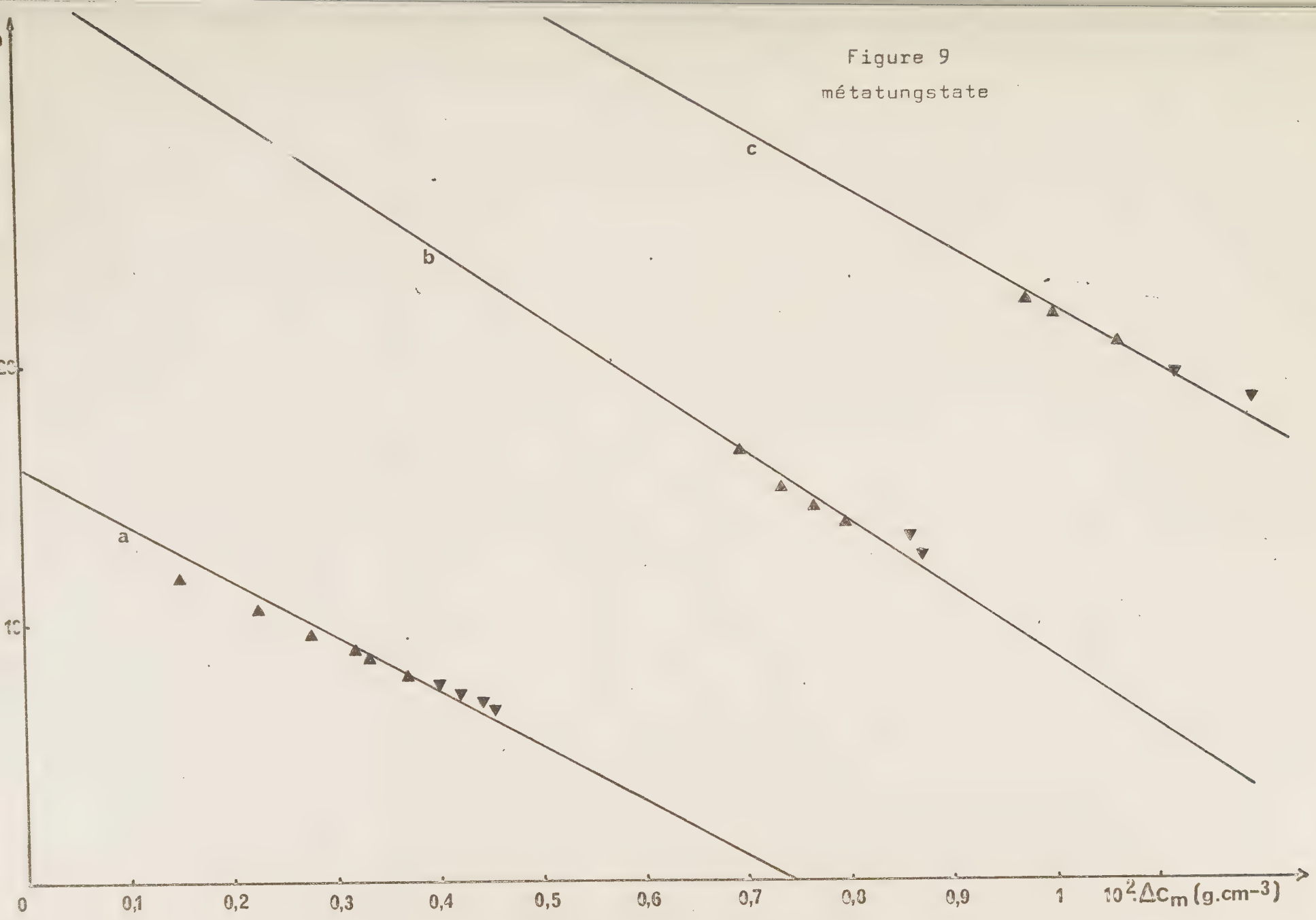


Figure 9

métatungstate



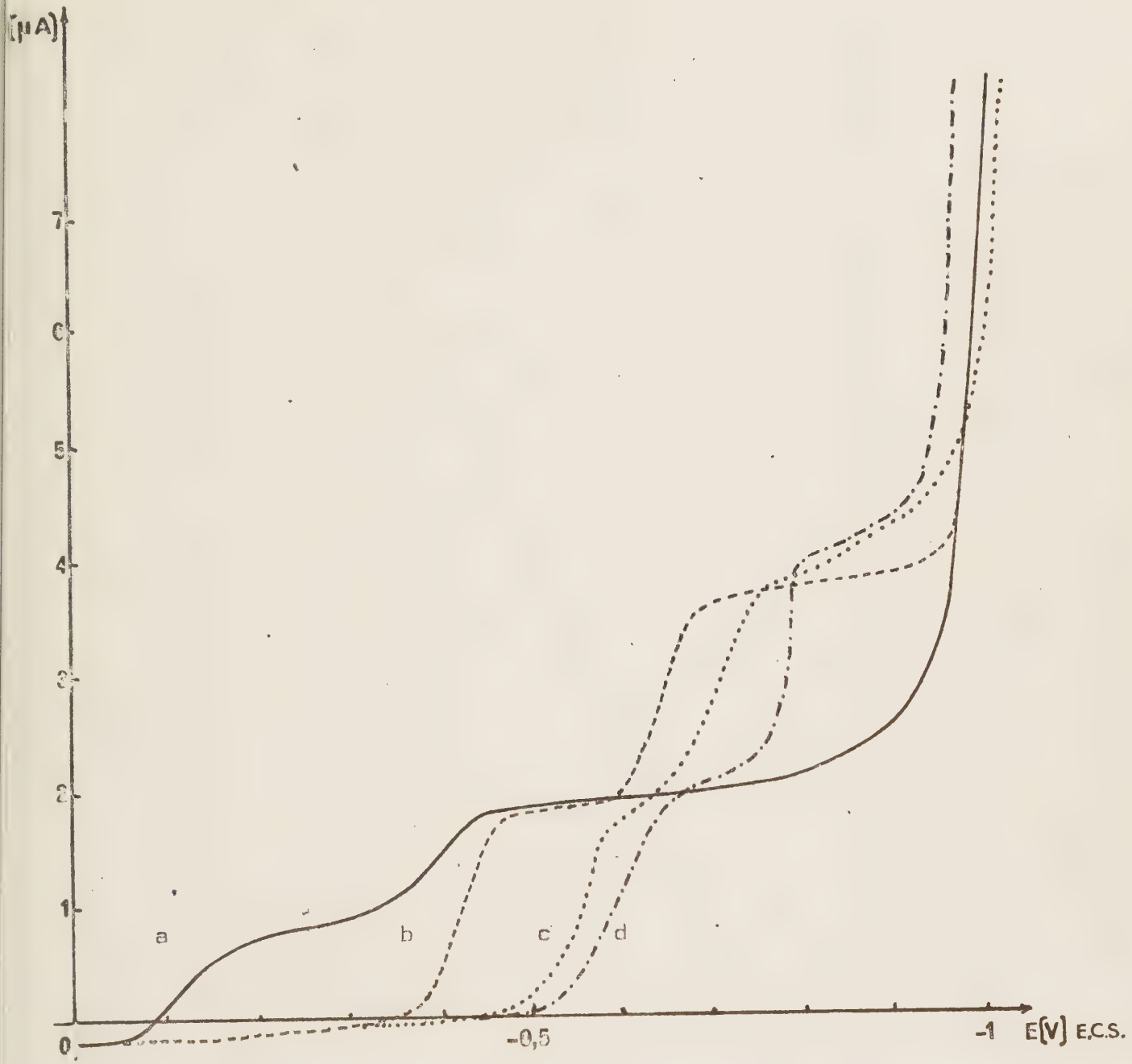


Figure 10

Polarogramme des isopolytungstates à pH 4 tp= 0°C $C_W = 6\ 10^{-3}$

a) W_Y b) W_X c) Y d) méta

Figure 11

Cinétique de la transformation du tungstate X en métatungstate

pH 2 ; 80°C □ $X_o = 6\ 10^{-2}$ □ $X_o = 6\ 10^{-3}$

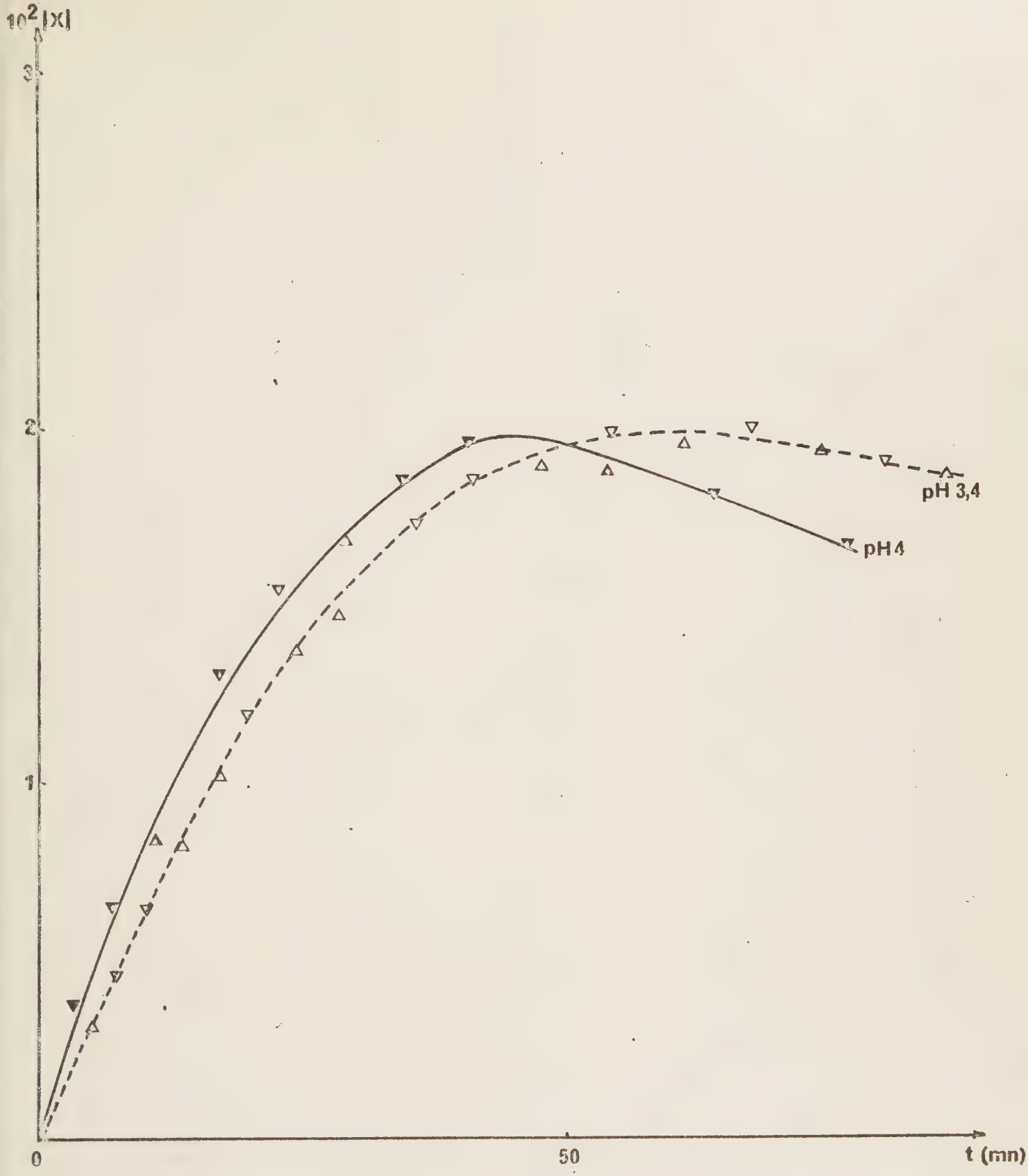


Figure 12

Cinetique de transformation de Ψ en X

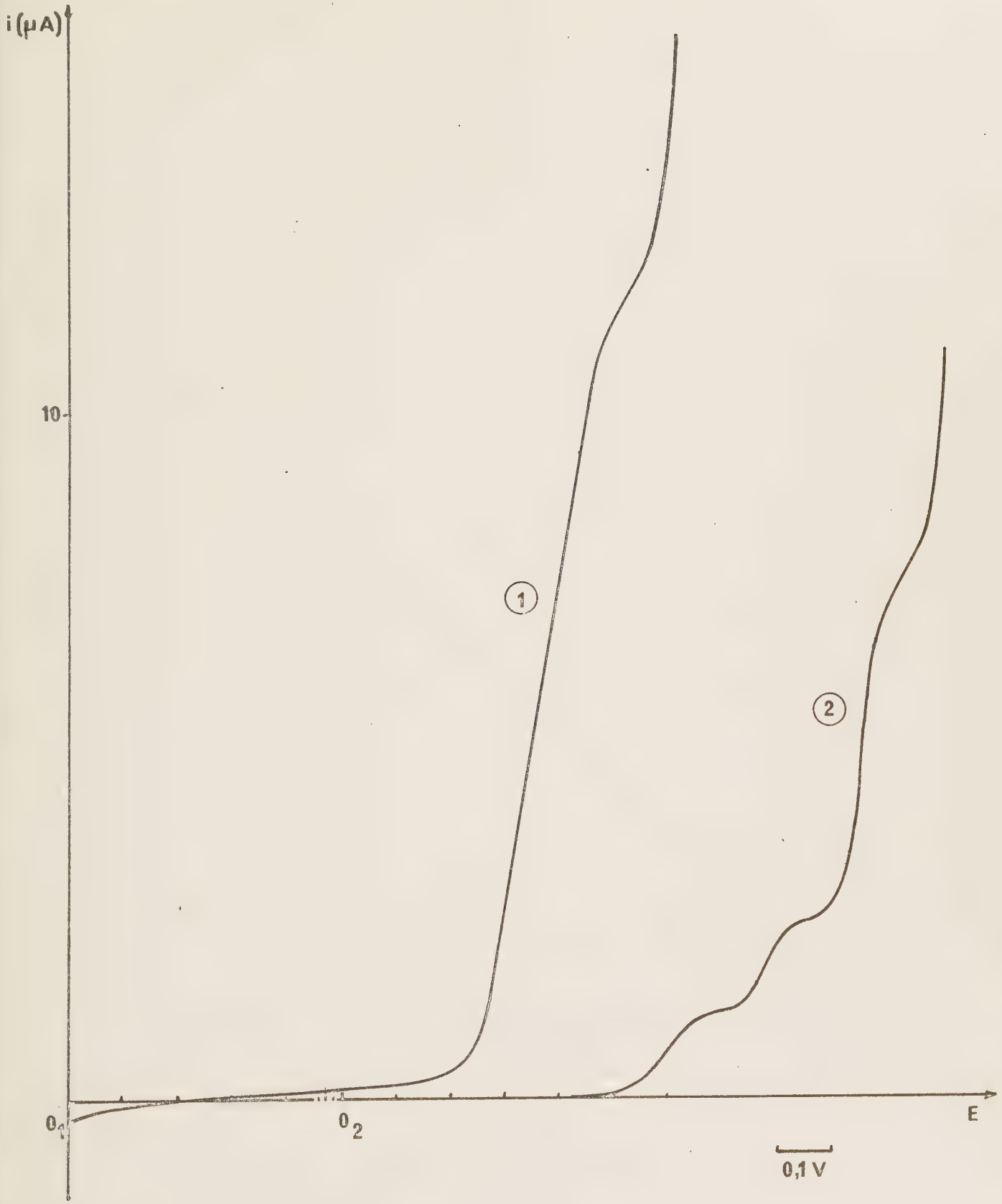


Figure 13

Polarogrammes du Para B (1) et du métatungstate (2)
PH= 4 ; C_W = 6 10^{-3} M/l ; tp = 20°C .

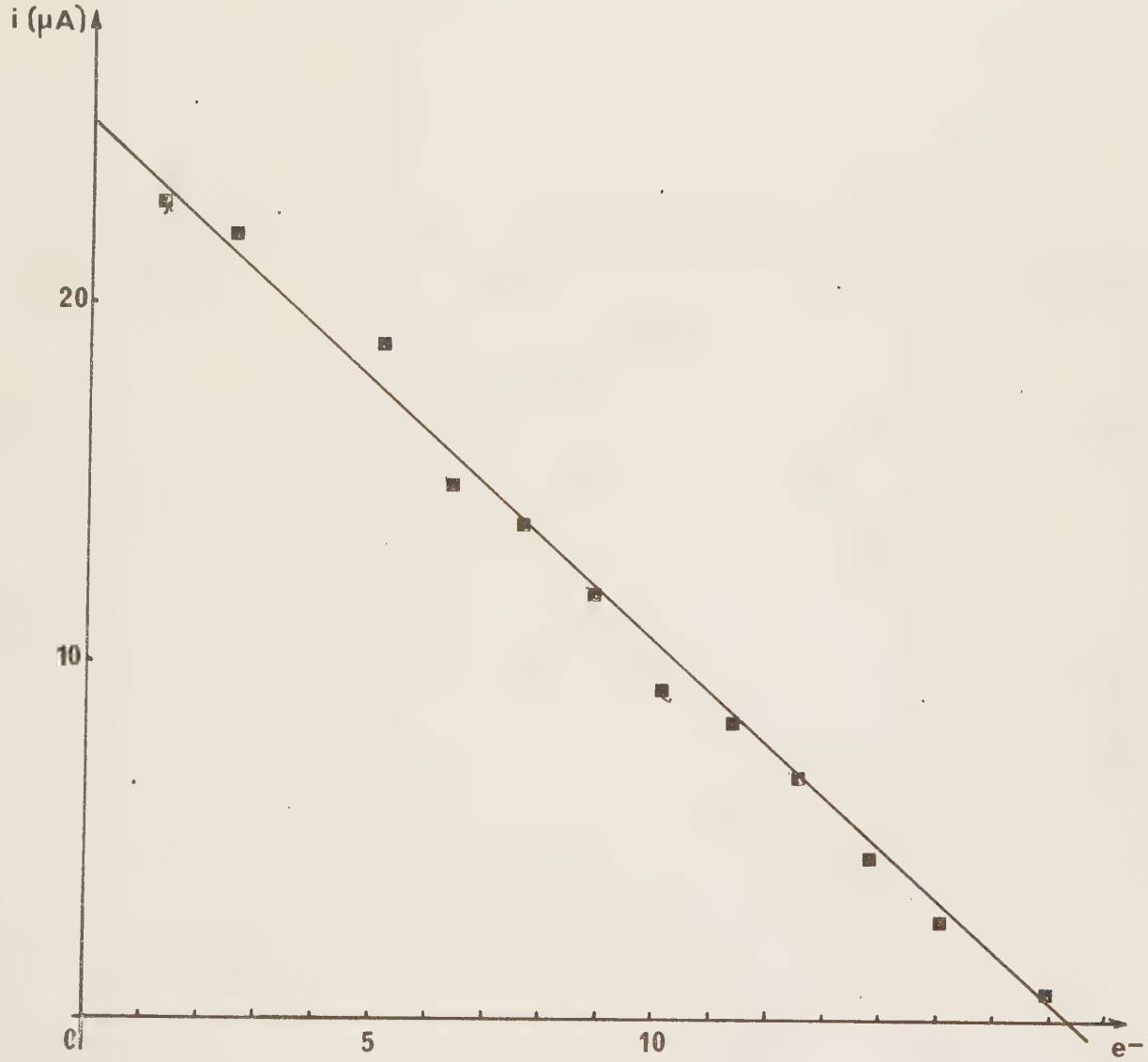


Figure 14

Réduction du Para B : hauteur de la vague à - 1,2 V

en fonction du nombre d'électrons fixés par l'ion.

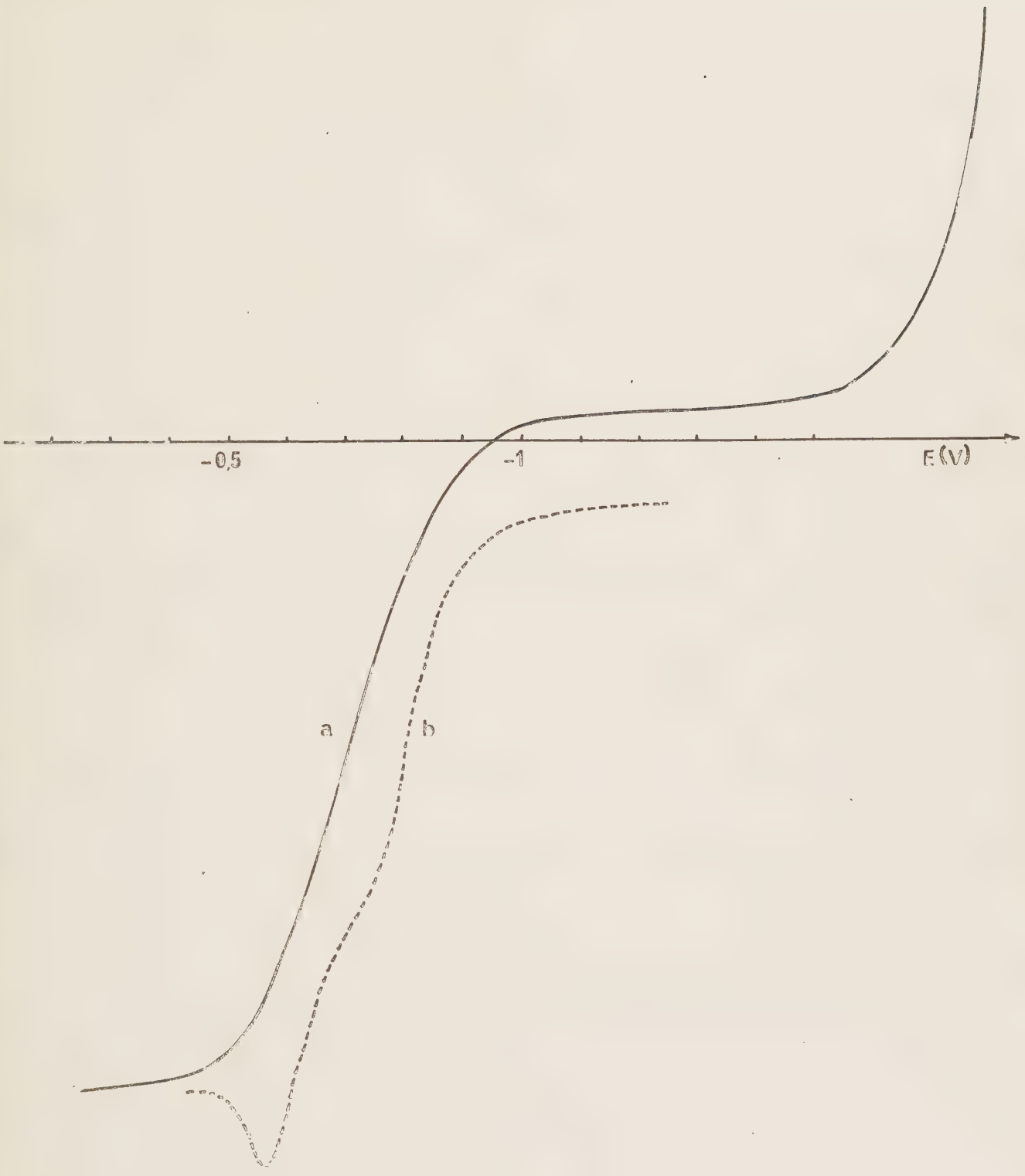


Figure 15

a) polarogramme du dérivé réduit du para B dans l'hydroxyde de tétraméthyl-ammonium

b) polarogramme à variation linéaire de potentiel sur goutte stationnaire

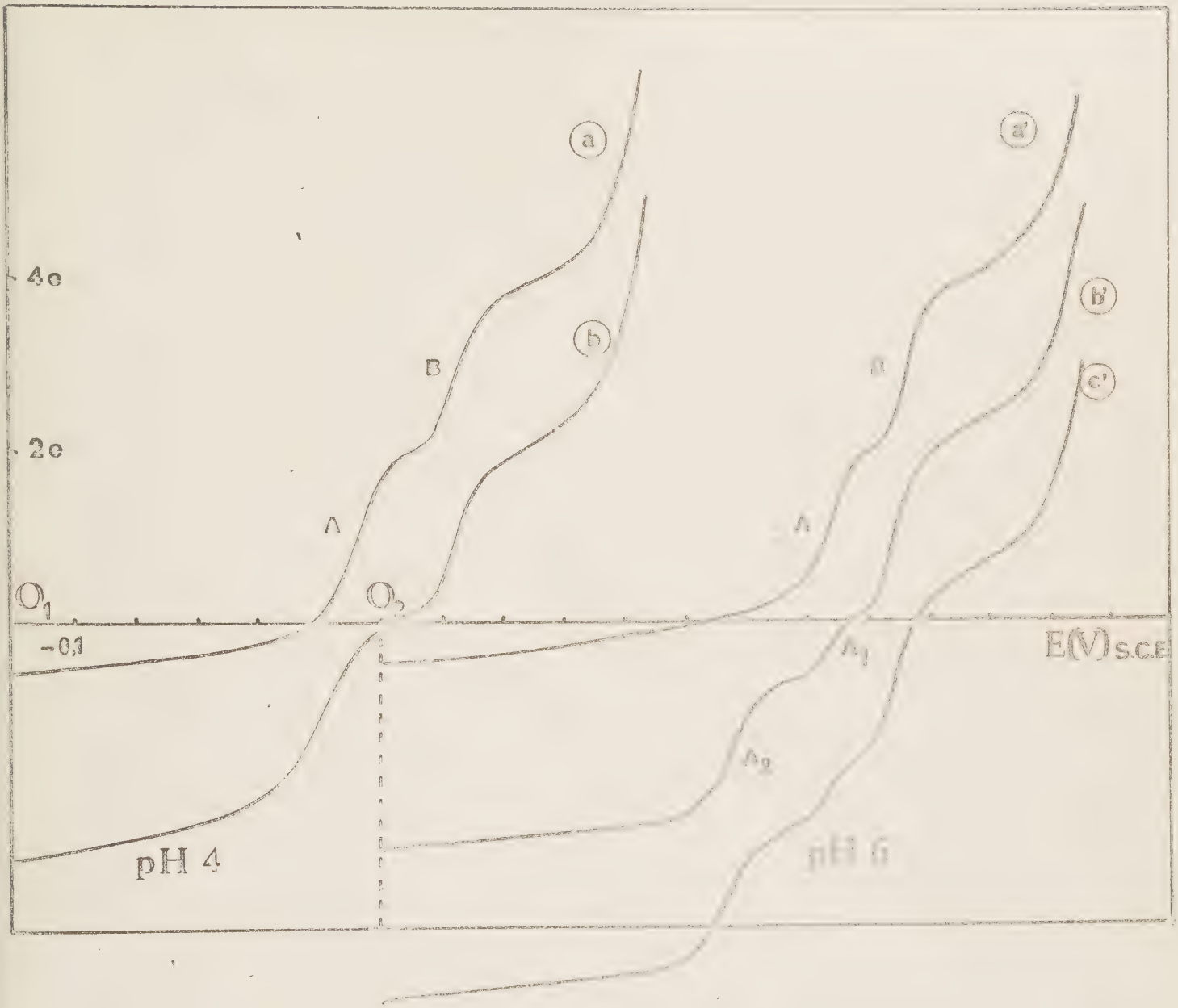


Figure 16

Polarogramme de Ψ_{O} (courbes a et a') et de Ψ_{II} (courbes b et b') et Ψ_{IV} (courbe c')

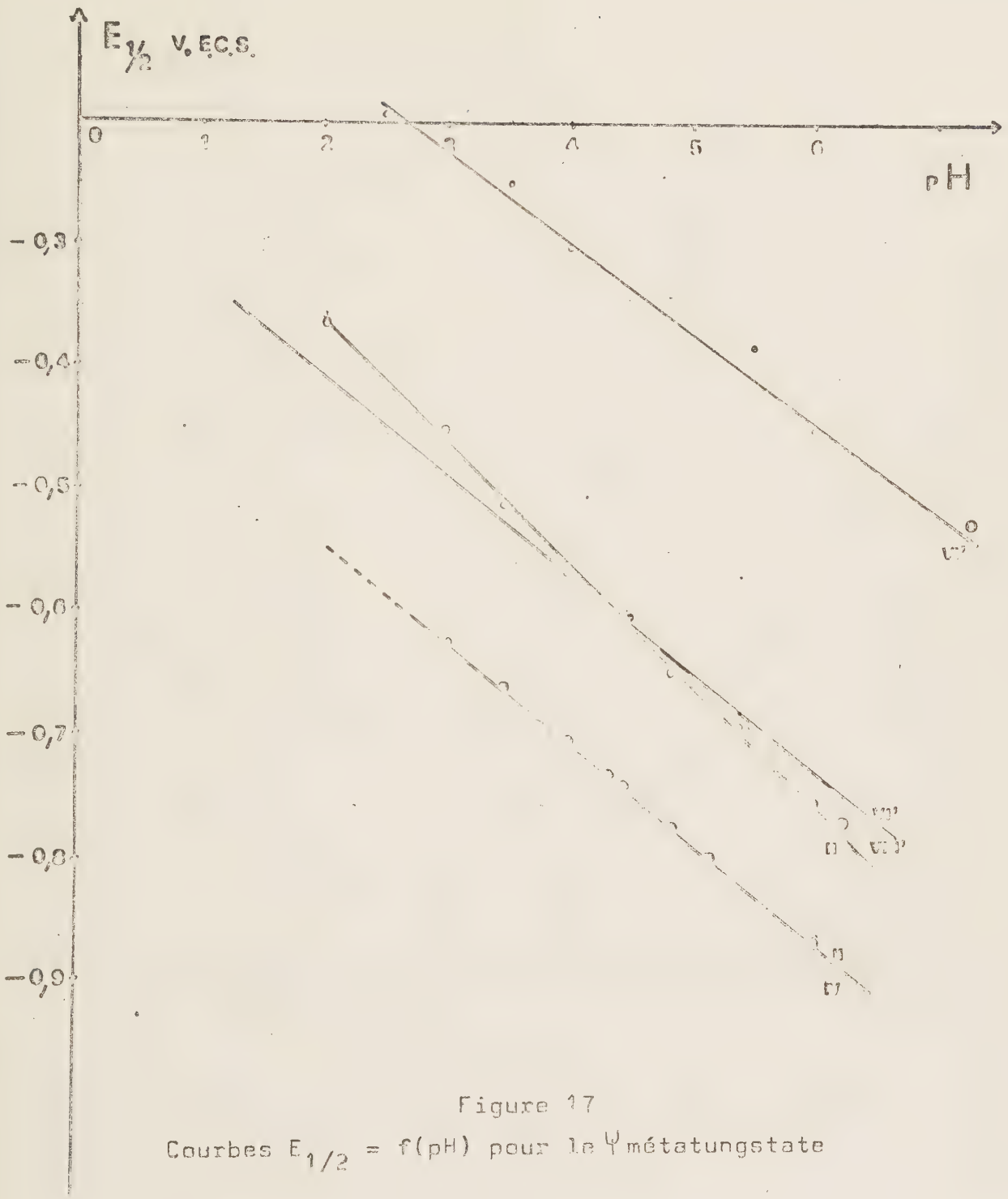


Figure 17

Courbes $E_{1/2} = f(pH)$ pour le Ψ métatungstate

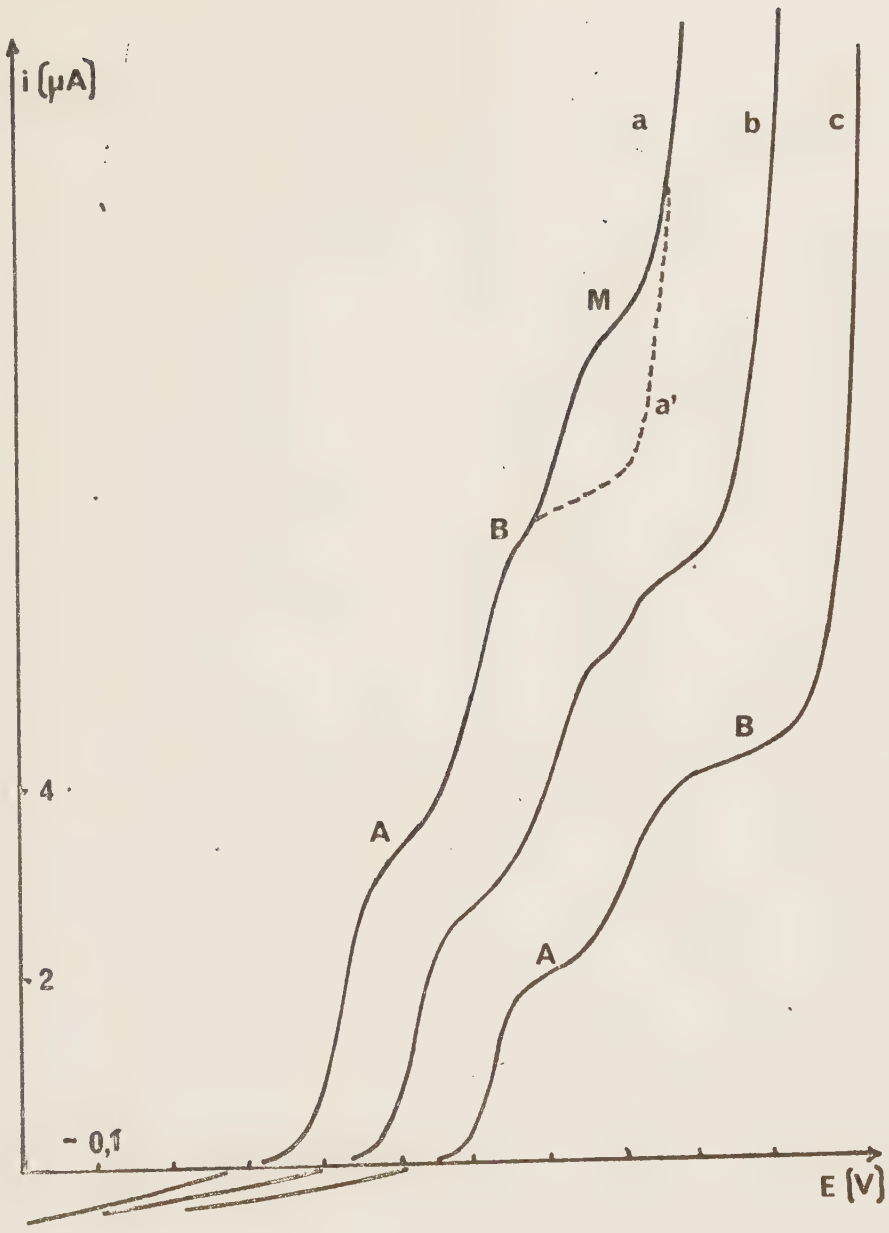


Figure 18

Polarogrammes de ψ_o en fonction de la hauteur de mercure
tp 20°C - tampon formiate pH=2,5 - $C_W = 6\ 10^{-3}$ M/l
a) h=80 cm ; b) h= 60 cm ; c) h= 40 cm ; a') action du triton X .

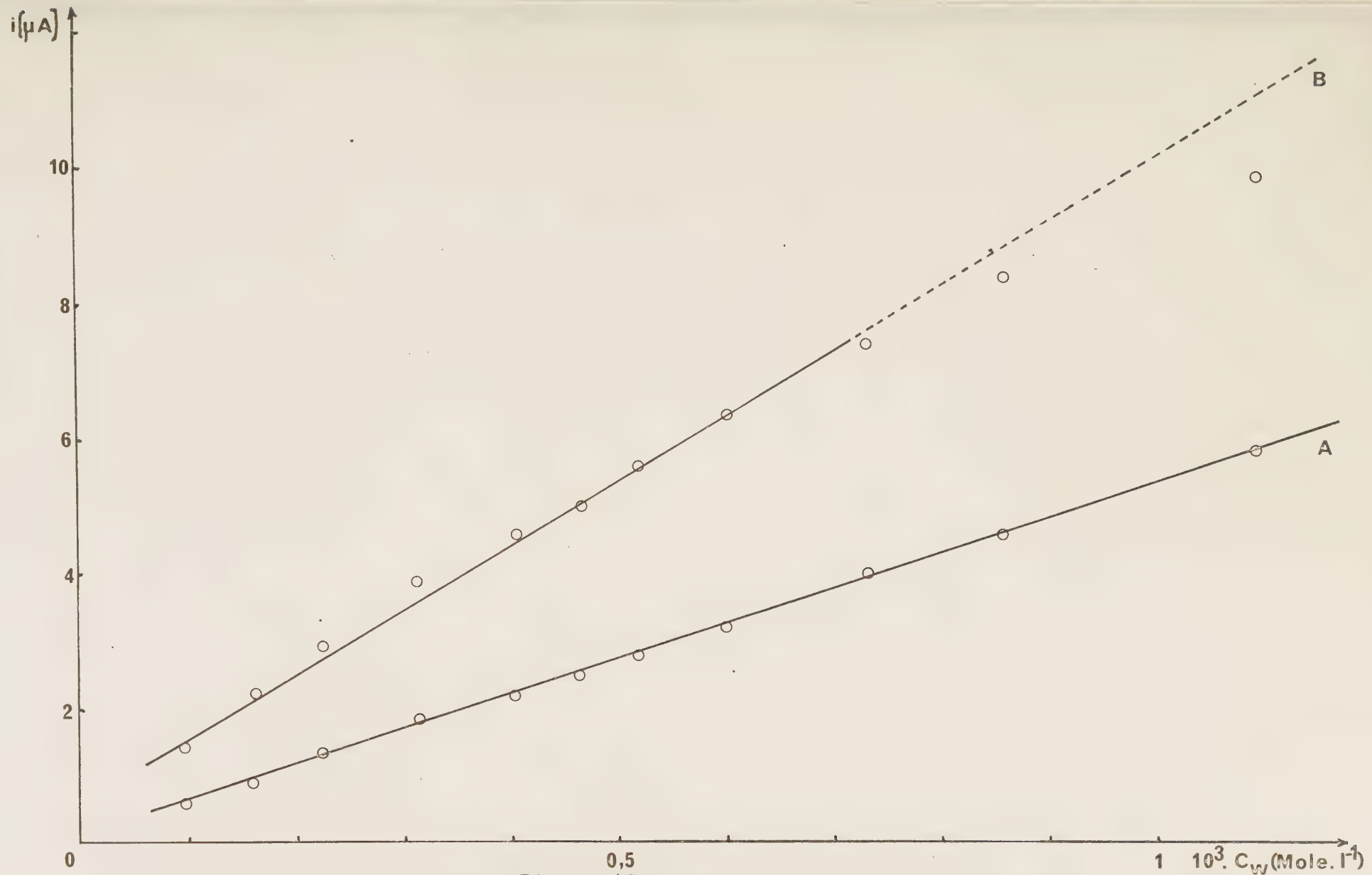


Figure 19

Variation des hauteurs des vagues du Ψ en fonction de la concentration en tungstène

hauteur de mercure = 80 cm . tp = 20°C .

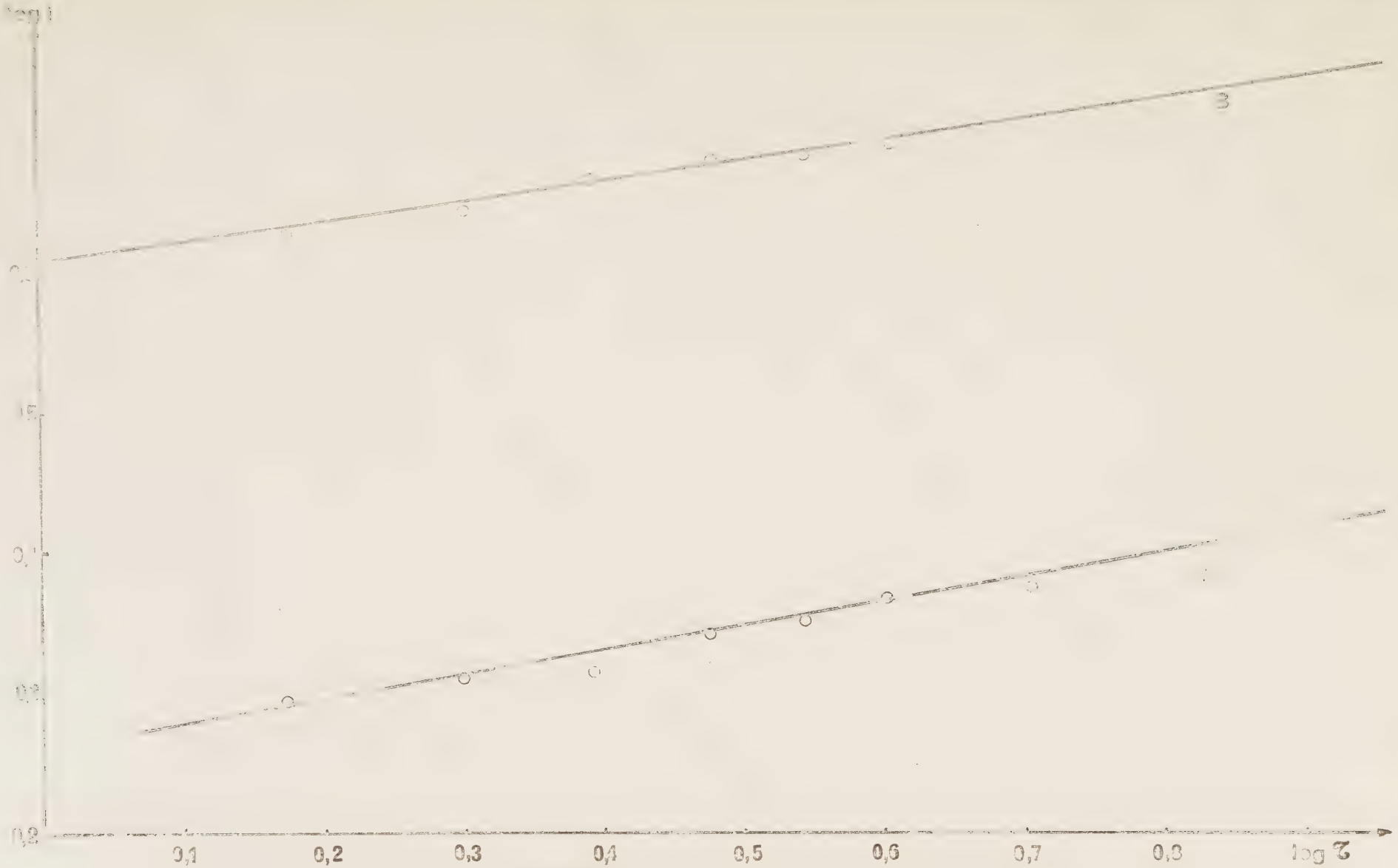


Figure 20

Influence du temps de chute des gouttes à hauteur de mercure constante sur les polarogrammes de Ψ . pH 4 - tp = 20°C . h = 40cm

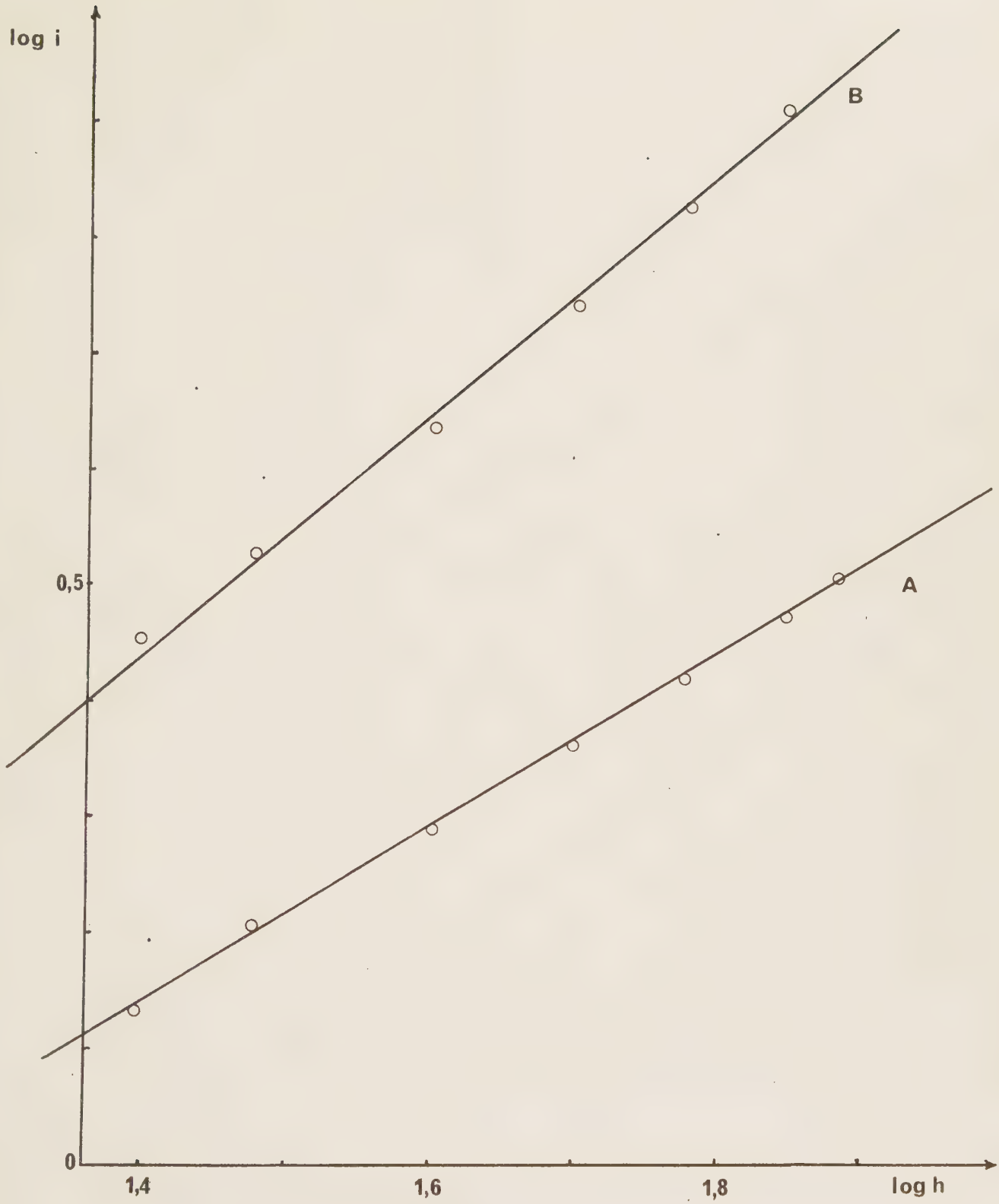


Figure 21

Variation des hauteurs des vagues A et B du Ψmétatungstate en fonction de la hauteur de H_g à τ constant

pH 4 - $C_W = 6\ 10^{-3}$ M/l - tp = 20°C - τ = 2s .

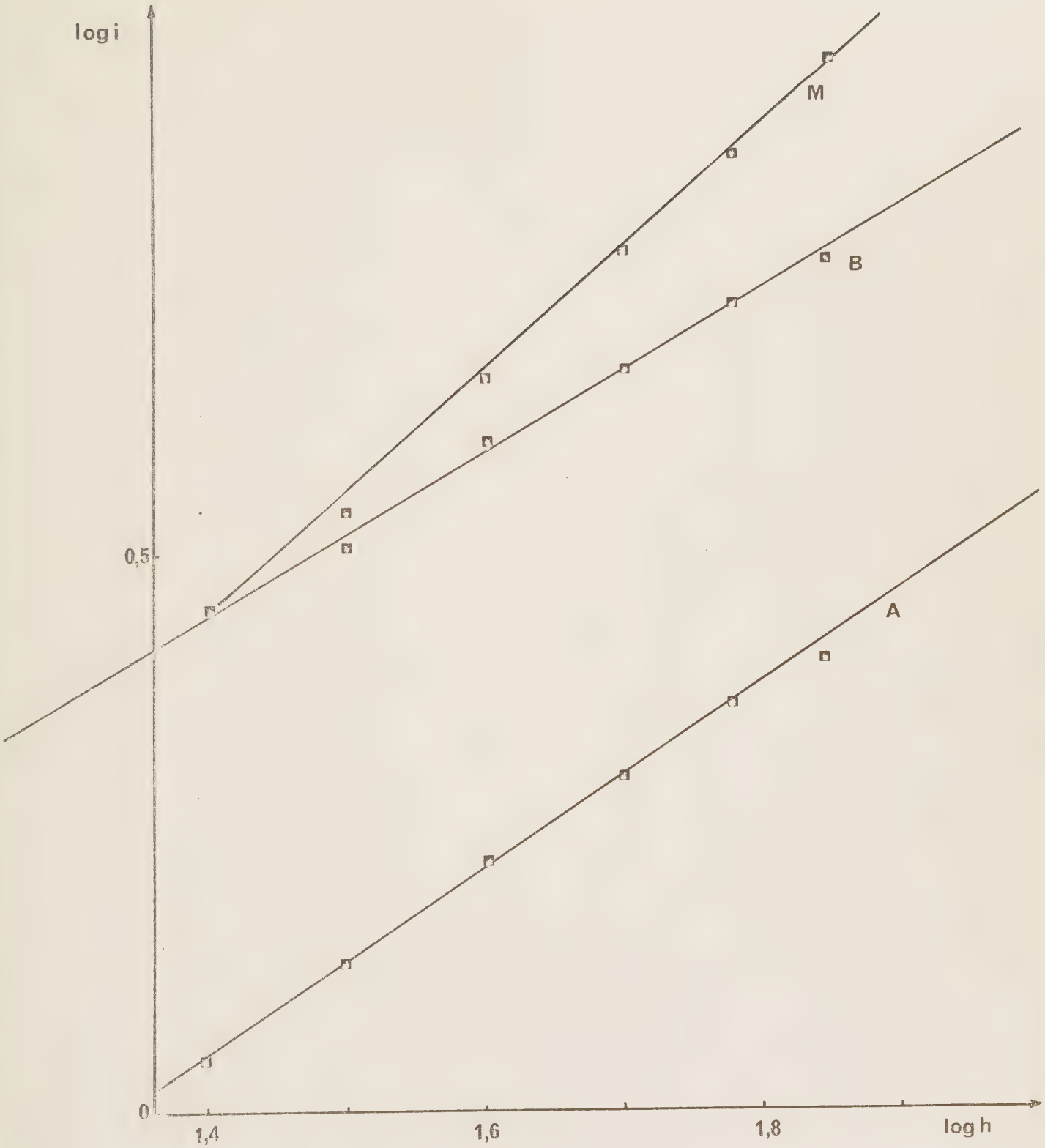

log i
M
B
A
0,5
0
1,4
1,6
1,8
log h

Figure 22

Polarogrammes du métatungstate en fonction de la hauteur de mercure
tp 20°C - tampon formiate pH= 2,5 - C_M = 5 10^{-3}
a) h=80 cm ; b) h=60 cm ; c) h=40 cm ; d°) action du triton X

Figure 23

idem fig. 22 - silicotungstate .

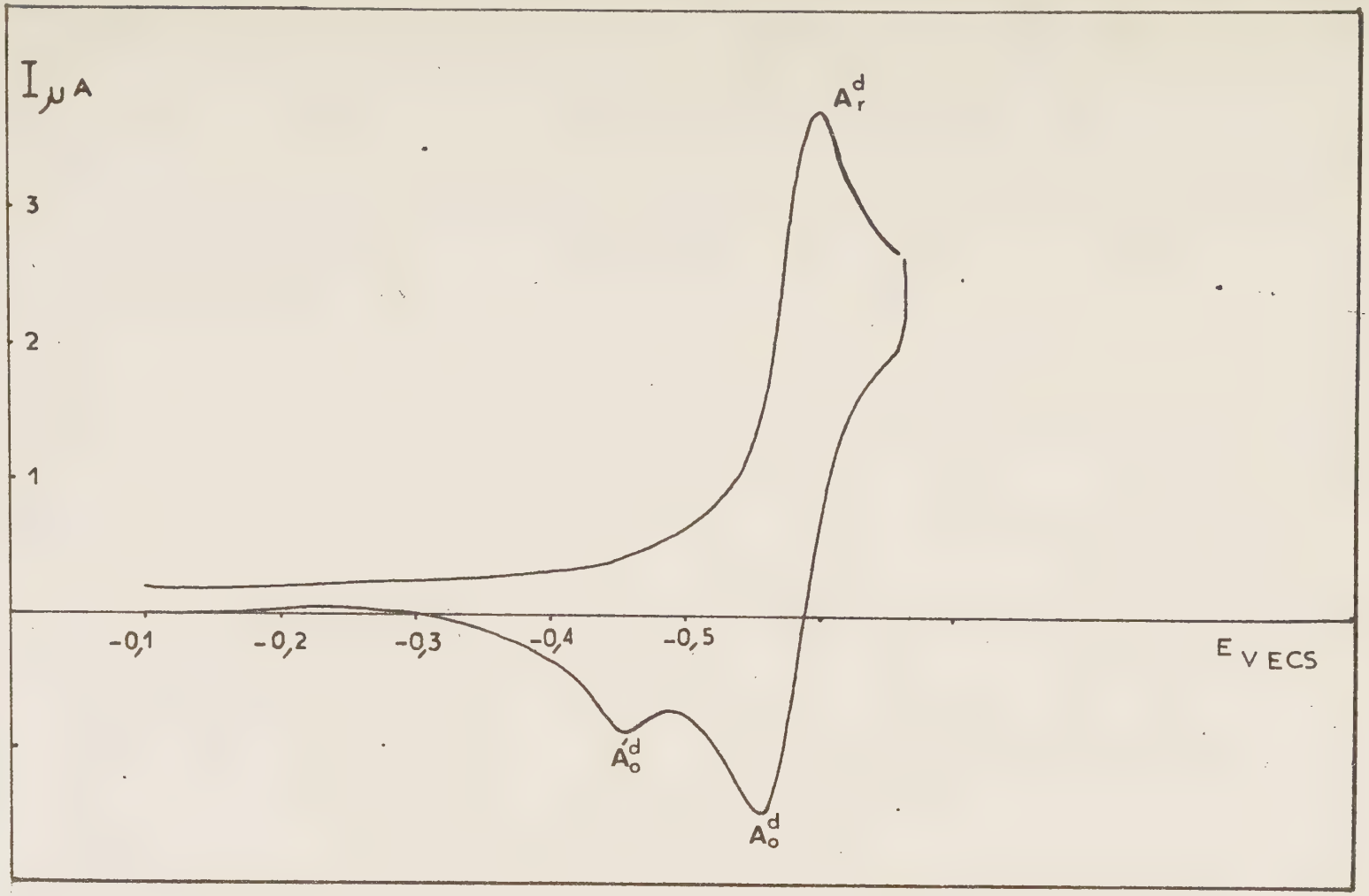


Figure 24

Polarogramme à variation linéaire de potentiel de ψ_o

C_W = 6 10^{-3} M/l . pH 4 ; tp = 20°C . vitesse de balayage : 0,05 $V.s^{-1}$

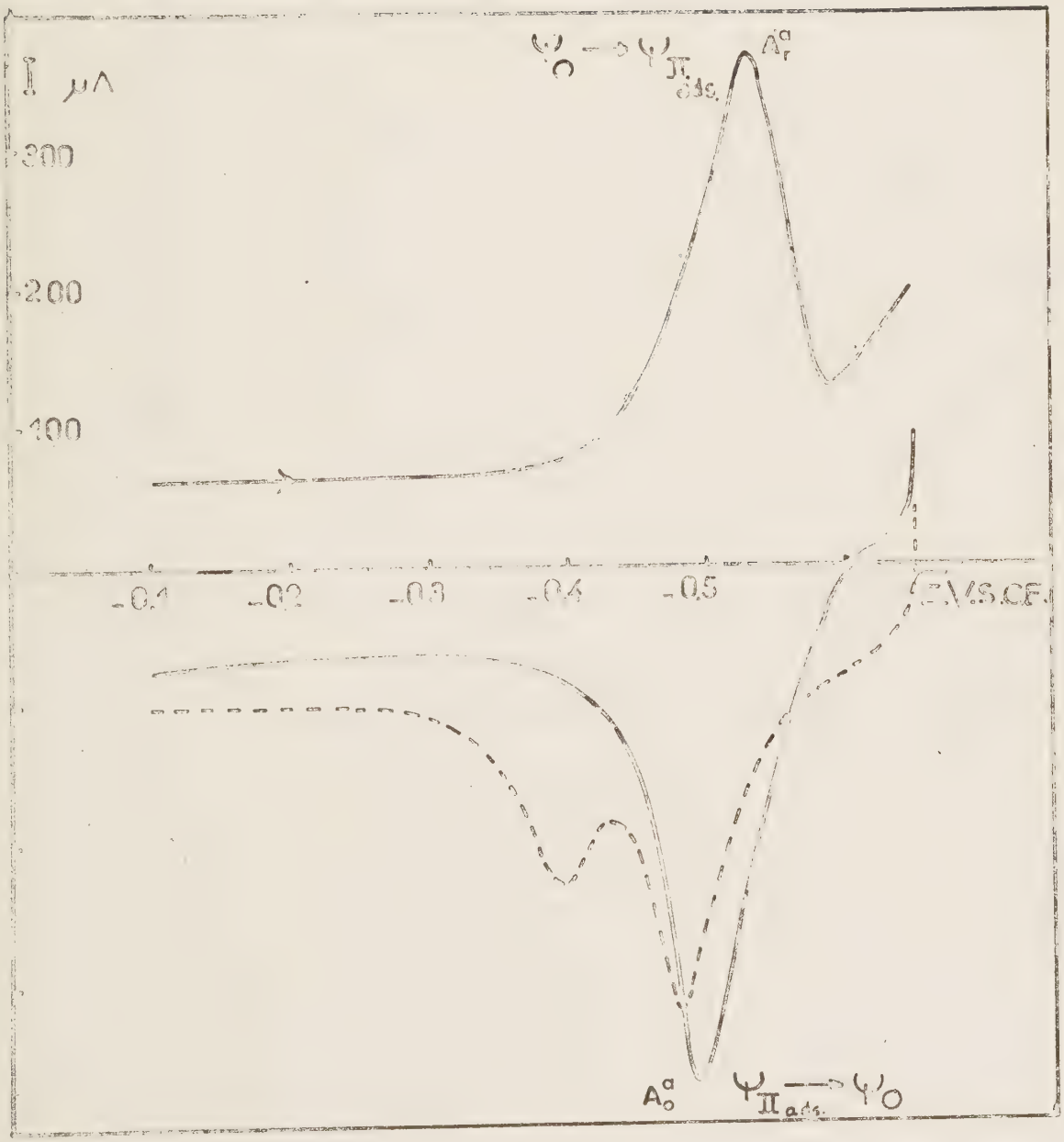


Figure 25

idem fig. 24 - vitesse de balayage = 30 $V.s^{-1}$

——— θ_r = 0s.

----- θ_r = 20 s.

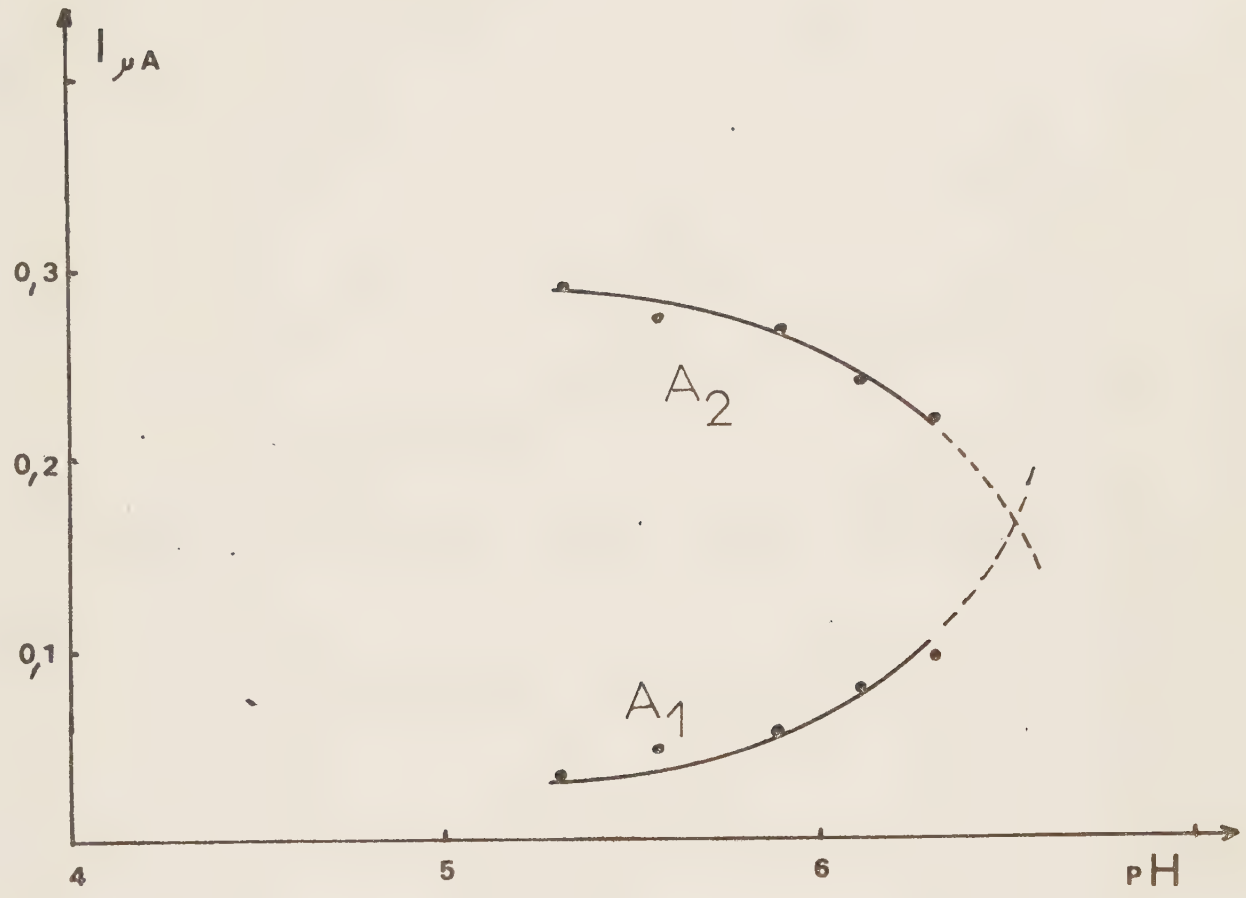


Figure 26

Hauteur des vagues A_1 et A_2 de Ψ_{II} en fonction du pH

tp = 0°C

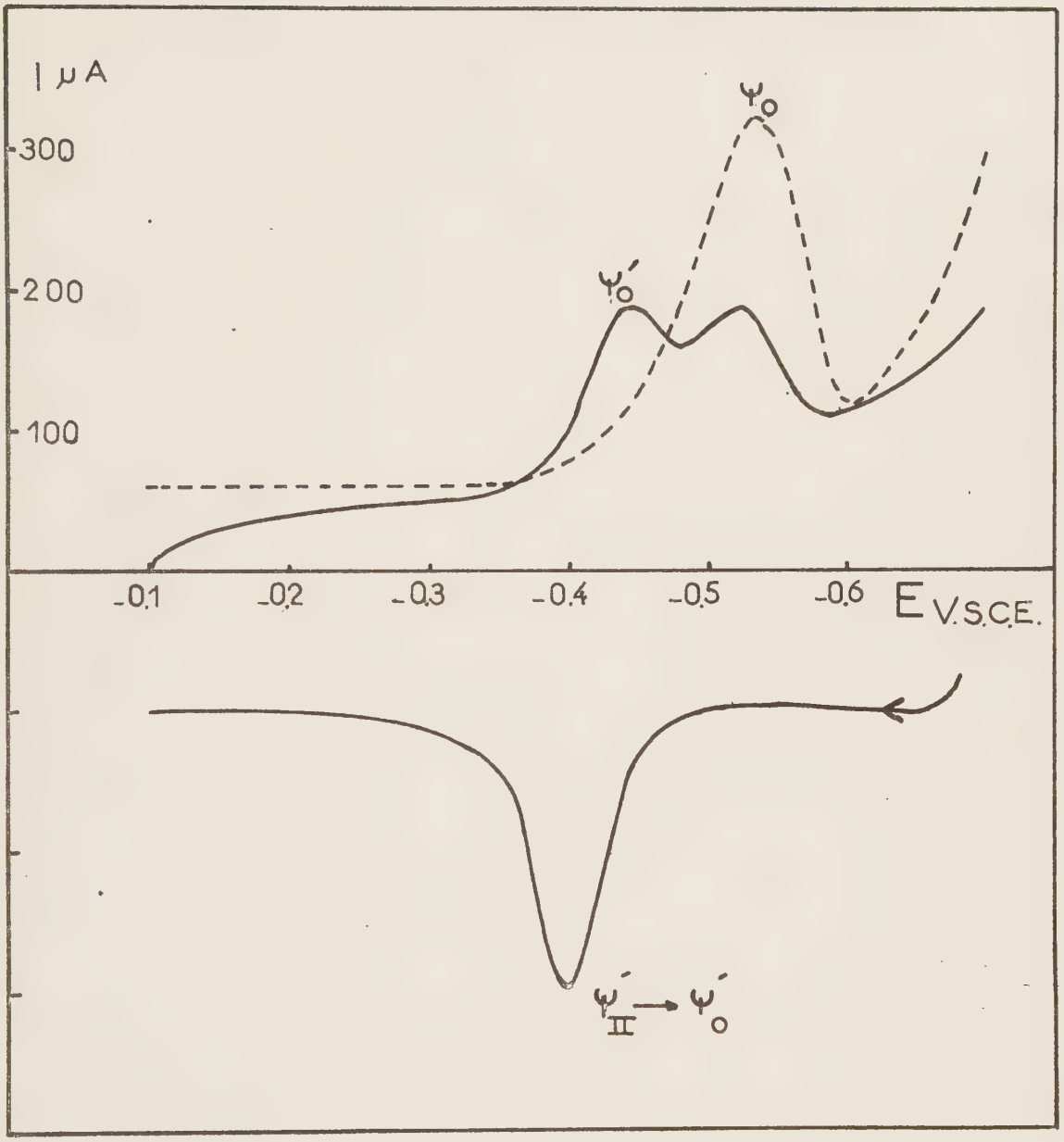
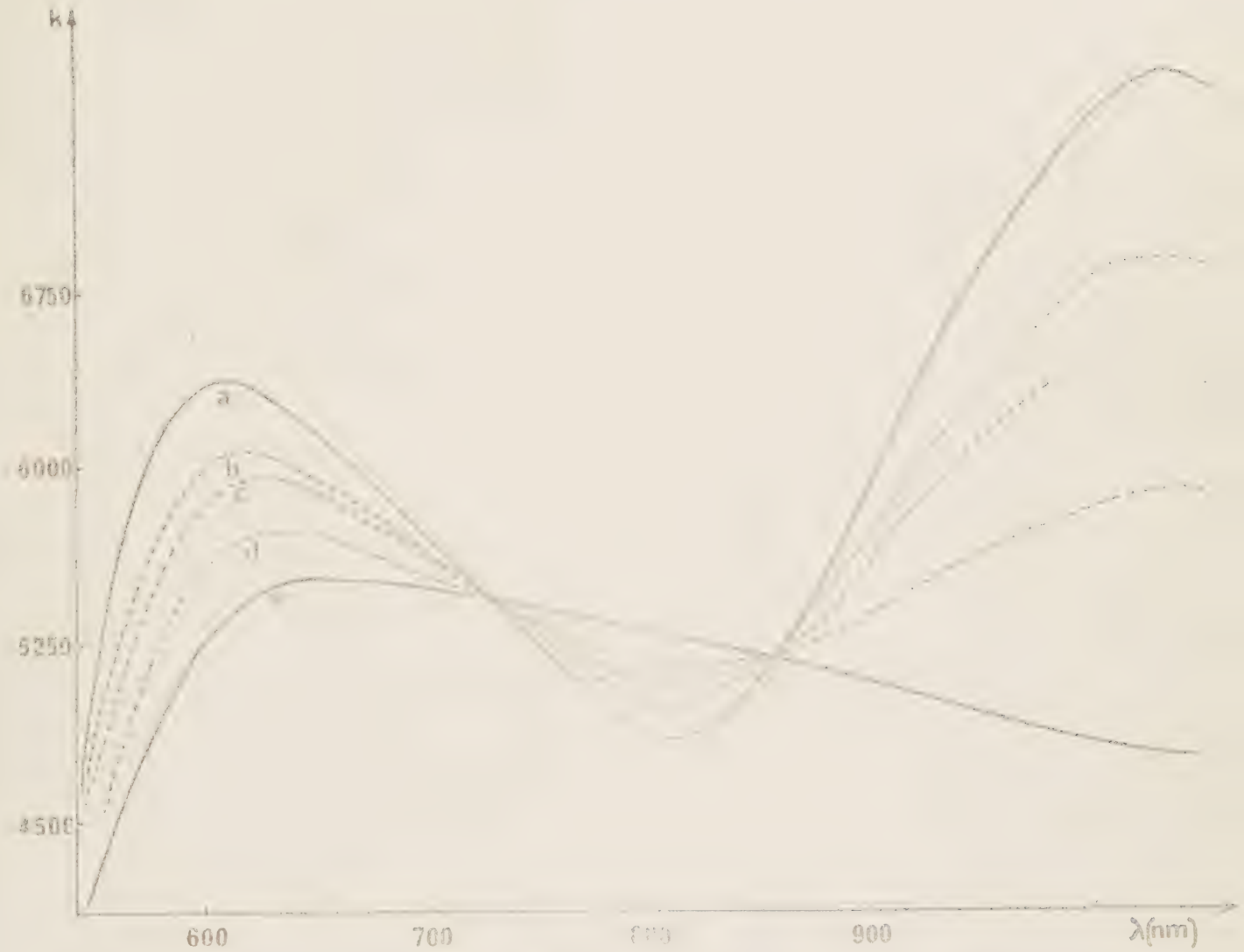


Figure 27

Polarogramme à variation linéaire de potentiel de ψ_{II} à pH 4 . vitesse de balayage = 30 $V.s^{-1}$

——— θ_c = 0s

------ θ_c = 1 s à - 0,1 V



Spectres d'absorption [illegible]

pH a) 4 , b) 5,7 , c) [illegible] , [illegible] ; e) [illegible] .

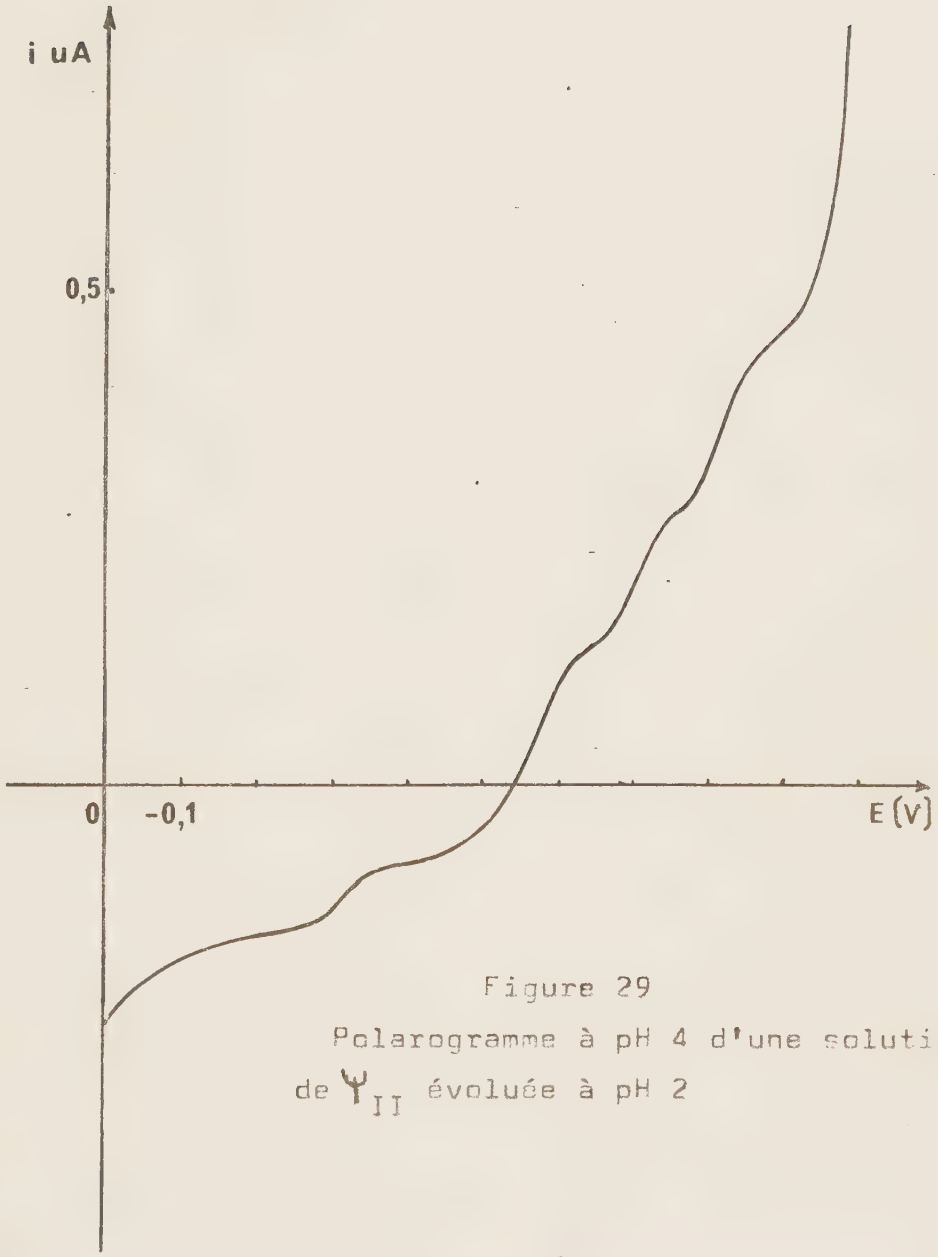


Figure 29

Polarogramme à pH 4 d'une solution de Ψ_{II} évoluée à pH 2

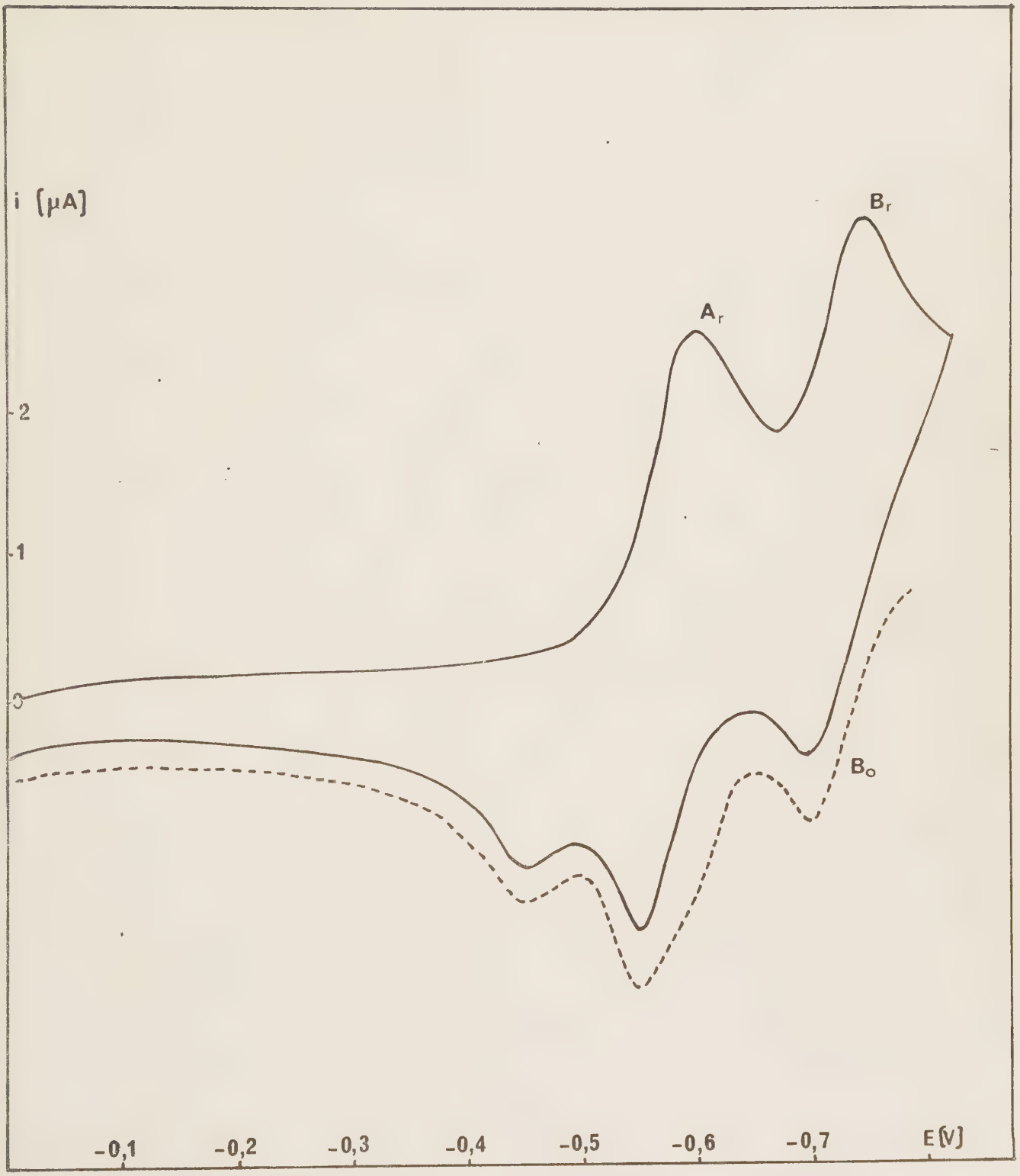


Figure 30

Polarographie à variation linéaire de potentiel de Ψ entre -0,1 et - 0,8 V. v= 0,1 V/s ----- Θ_r= 10%

pH = 4

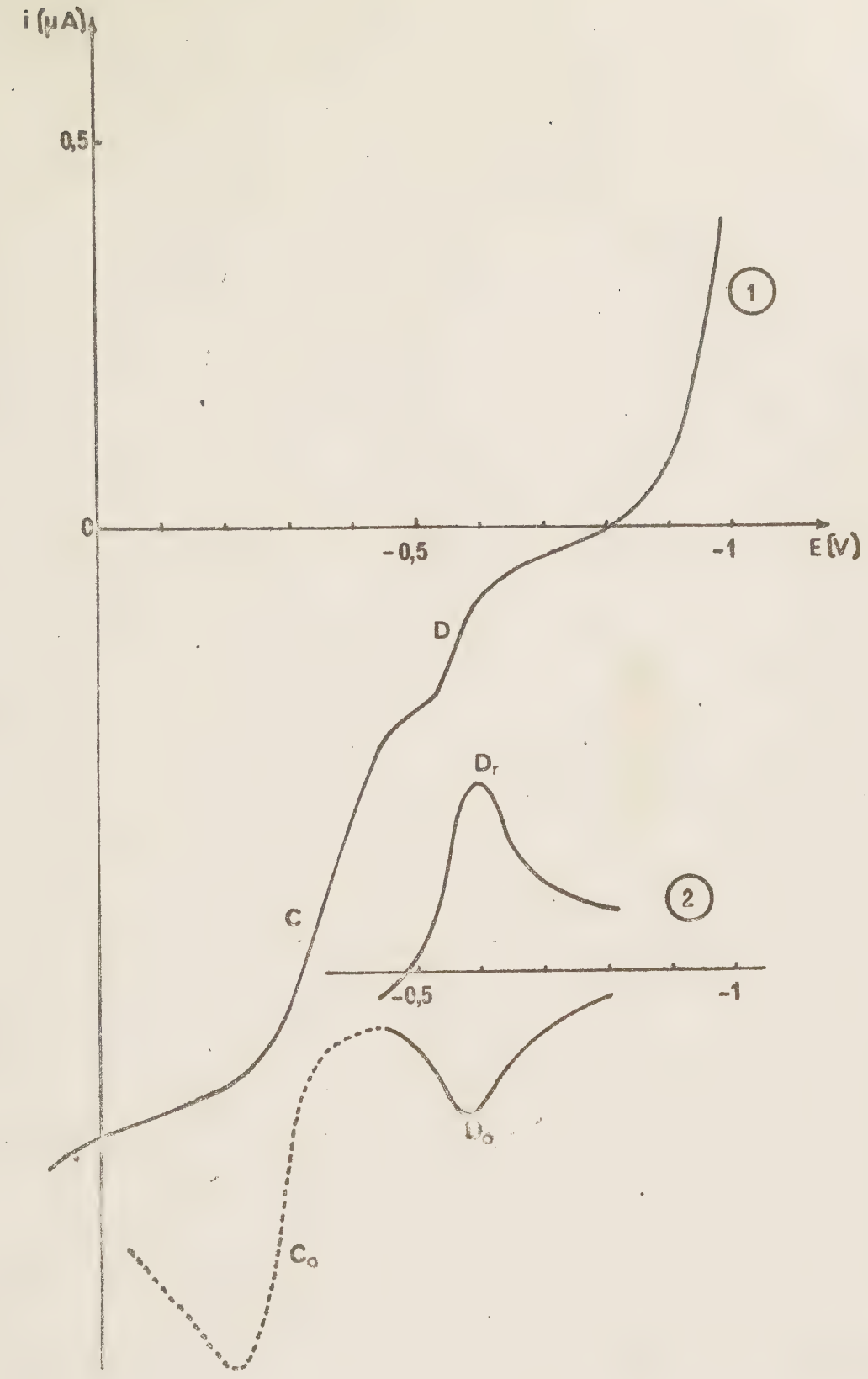


Figure 31

(1) polarogramme de Ψ_{VIII}, à PH 4 ; $C_{\Psi} = 6\ 10^{-4}$ M/l

(2) " à variation linéaire de potentiel v = 1 V/s

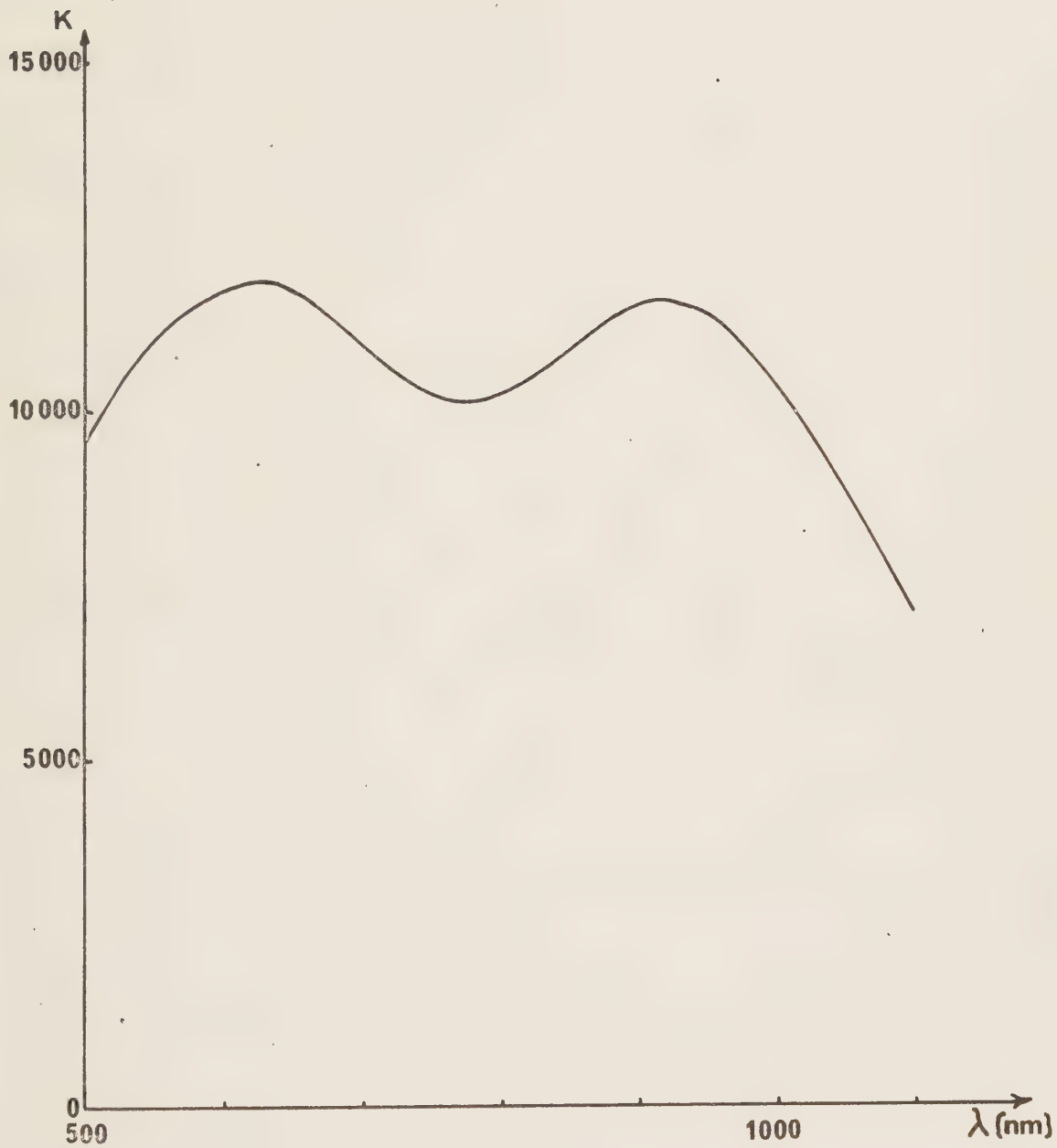


Figure 32

Spectre de $\Psi_{VIII'}$

Figure 33

Polarogrammes de W(a) et du mêta (b) dans H_2SO_4 0,5 M/l

$C_W = 3\ 10^{-3}$ M/l tp = 20°C

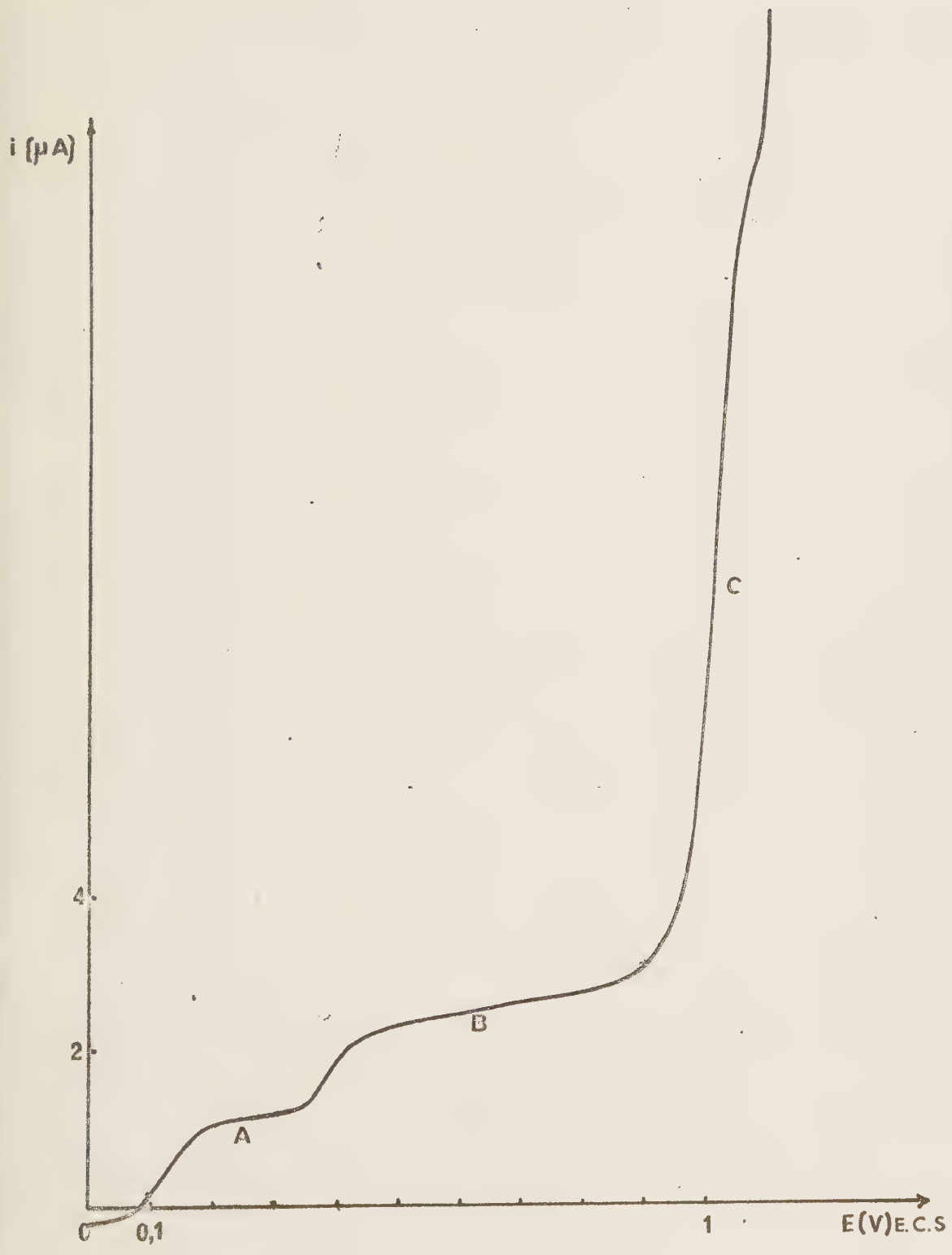


Figure 34

Polarogramme de Y . C_W = 6 10^{-3} M/l ; tp = 0°C ; PH = 4 .

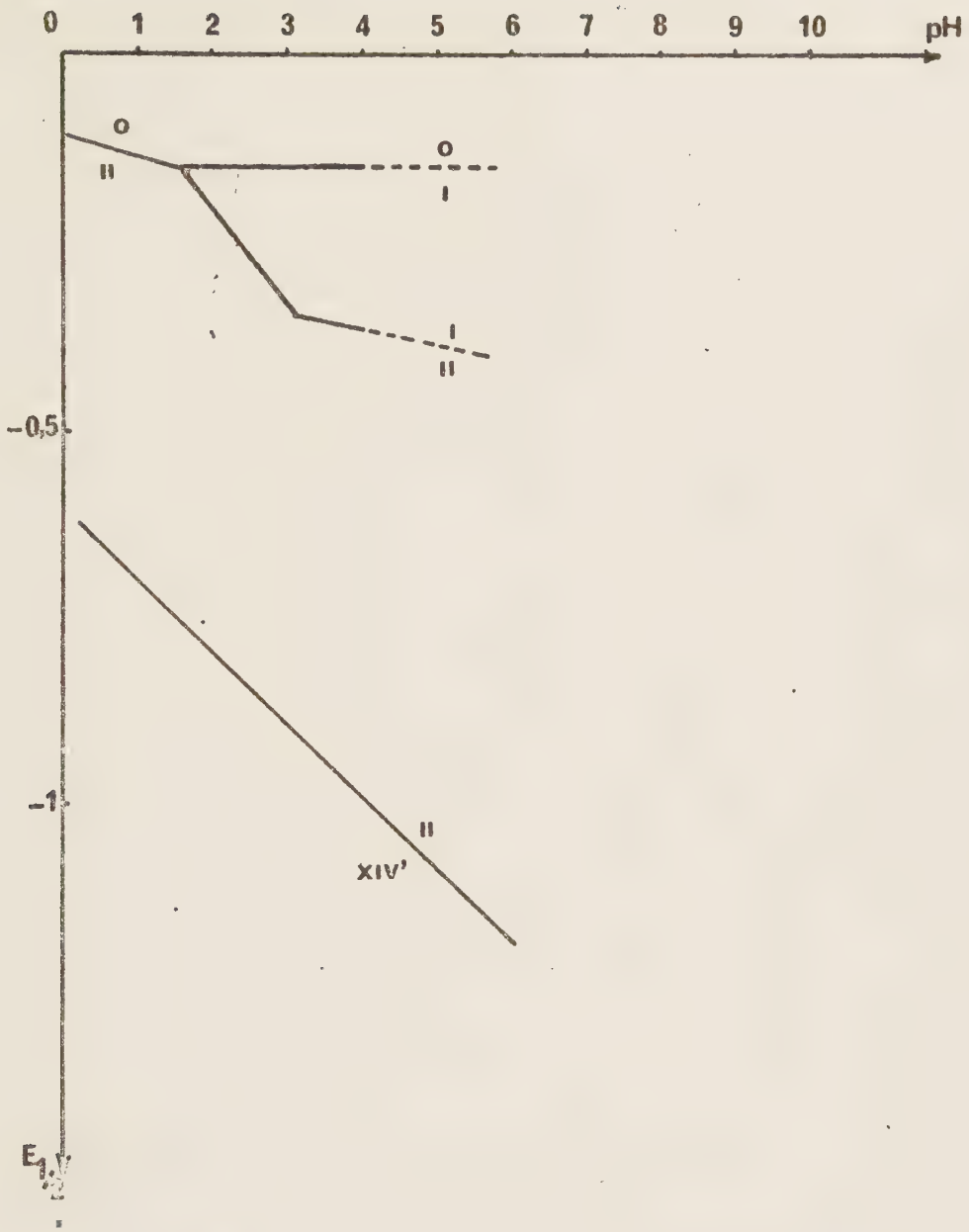


Figure 35

Diagramme E 1/2 en fonction du PH pour l'ion Y

tp : 0°C

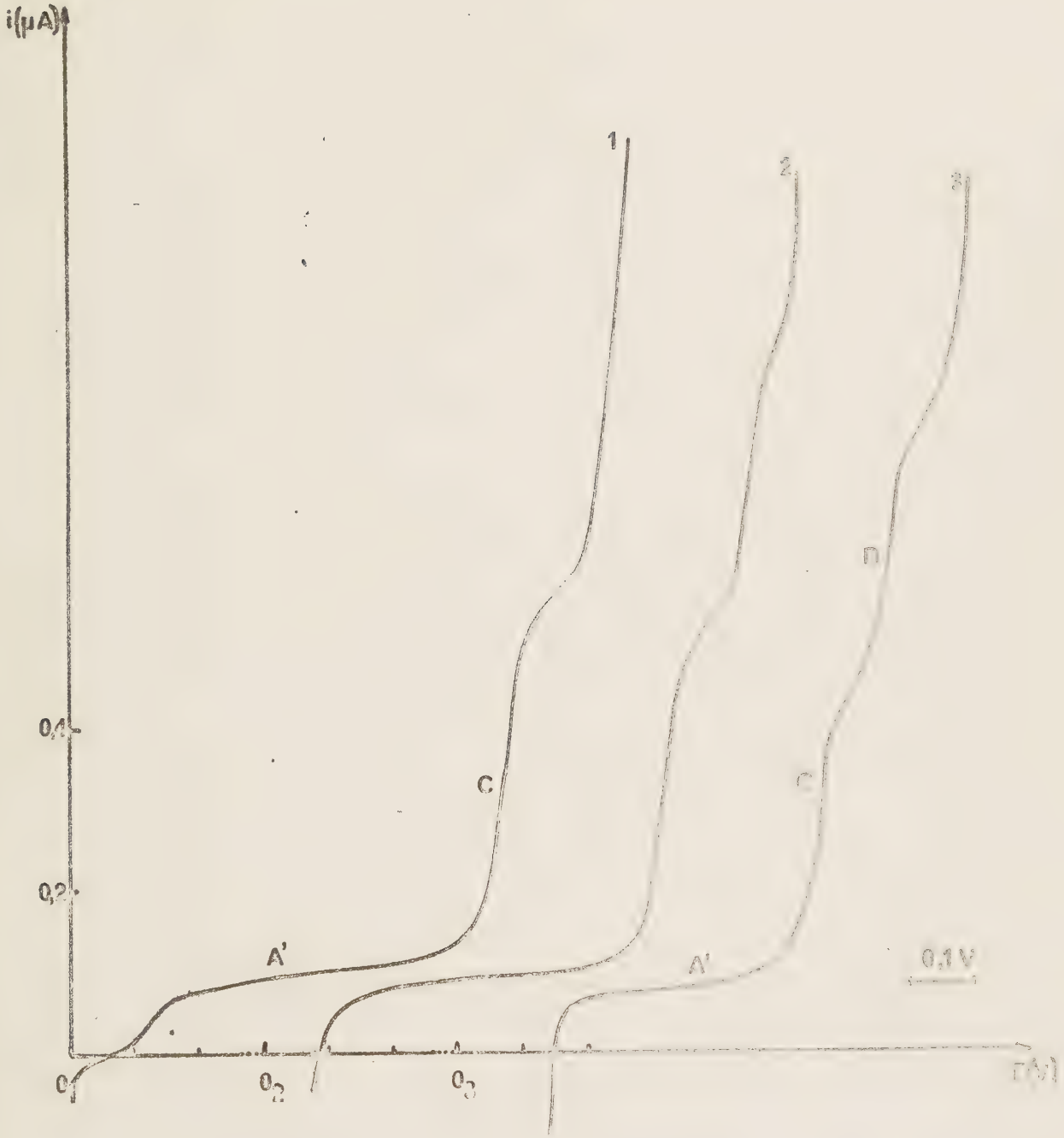


Figure 36

Polarogrammes de Y en milieu HCl $C_Y = 6\ 10^{-4}$ M/l

1) HCl 1M

2) HCl 4M

3) HCl 6M

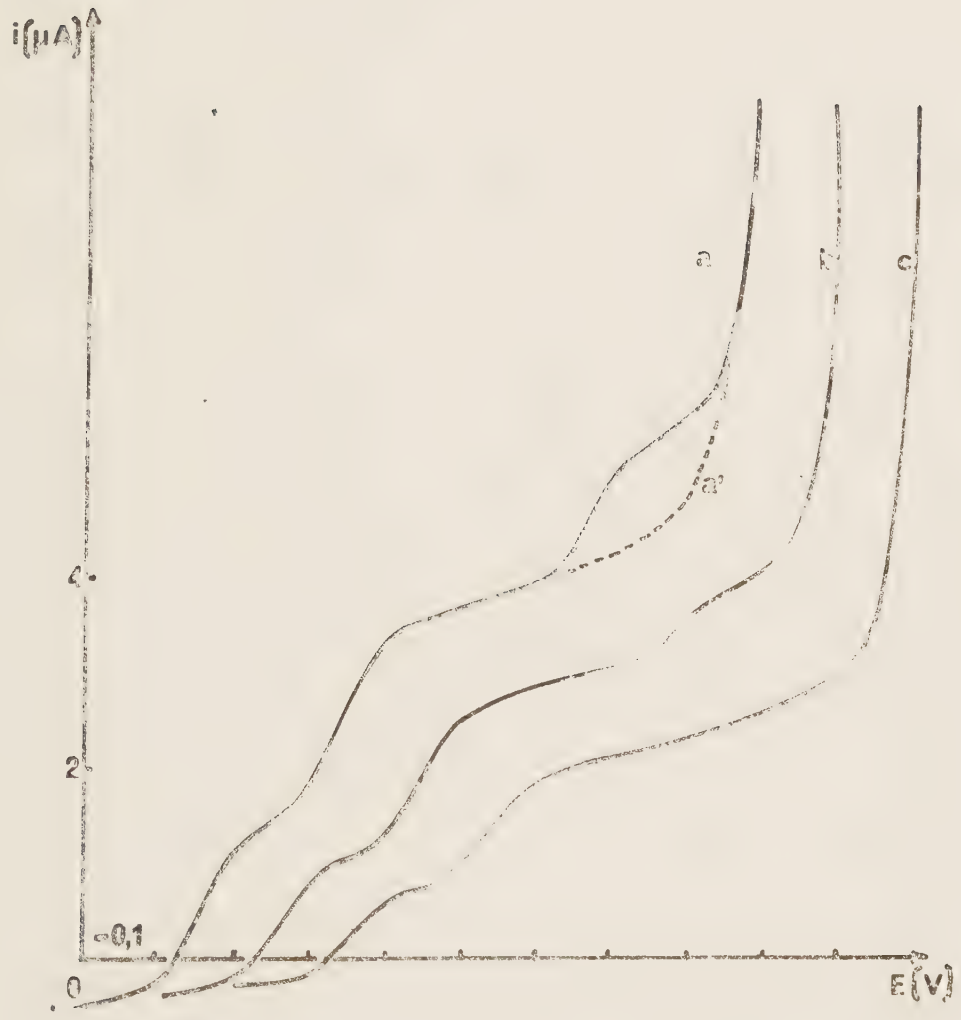


Figure 37

Polarogrammes de Y en fonction de la hauteur de mercure

tp = 20°C ; PH = 2,5 ; $C_{(Y)}$ = 6 10^{-3} M/l

h: a) 80 cm ; b) 60 cm ; c) 40 cm ; a') action du triton X

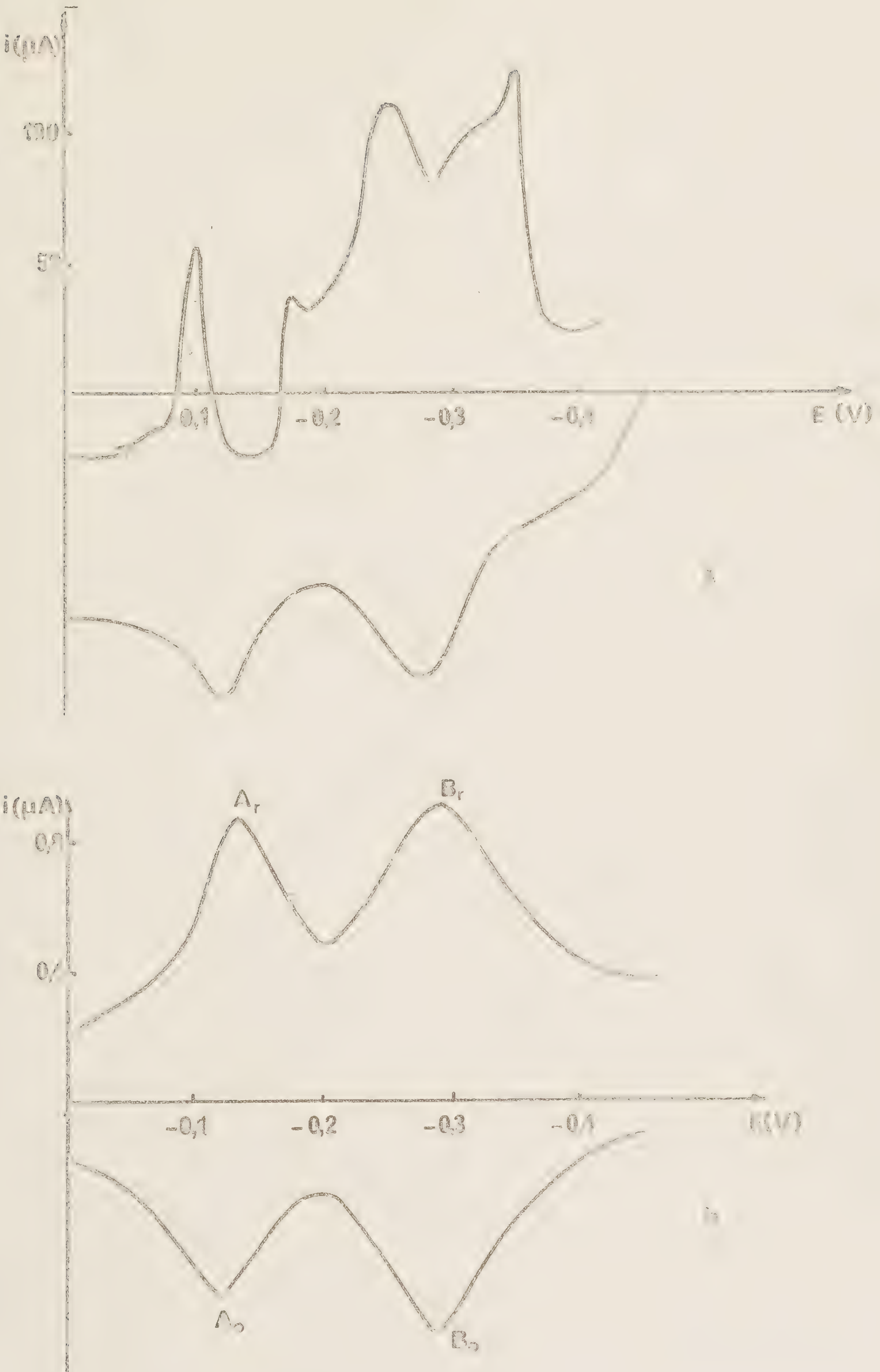


Figure 38

Polarogramme oscillographique de Y pH 2,5 à 0°C

a) $C_Y = 6\ 10^{-3}$ M/l, v = 20 V/s

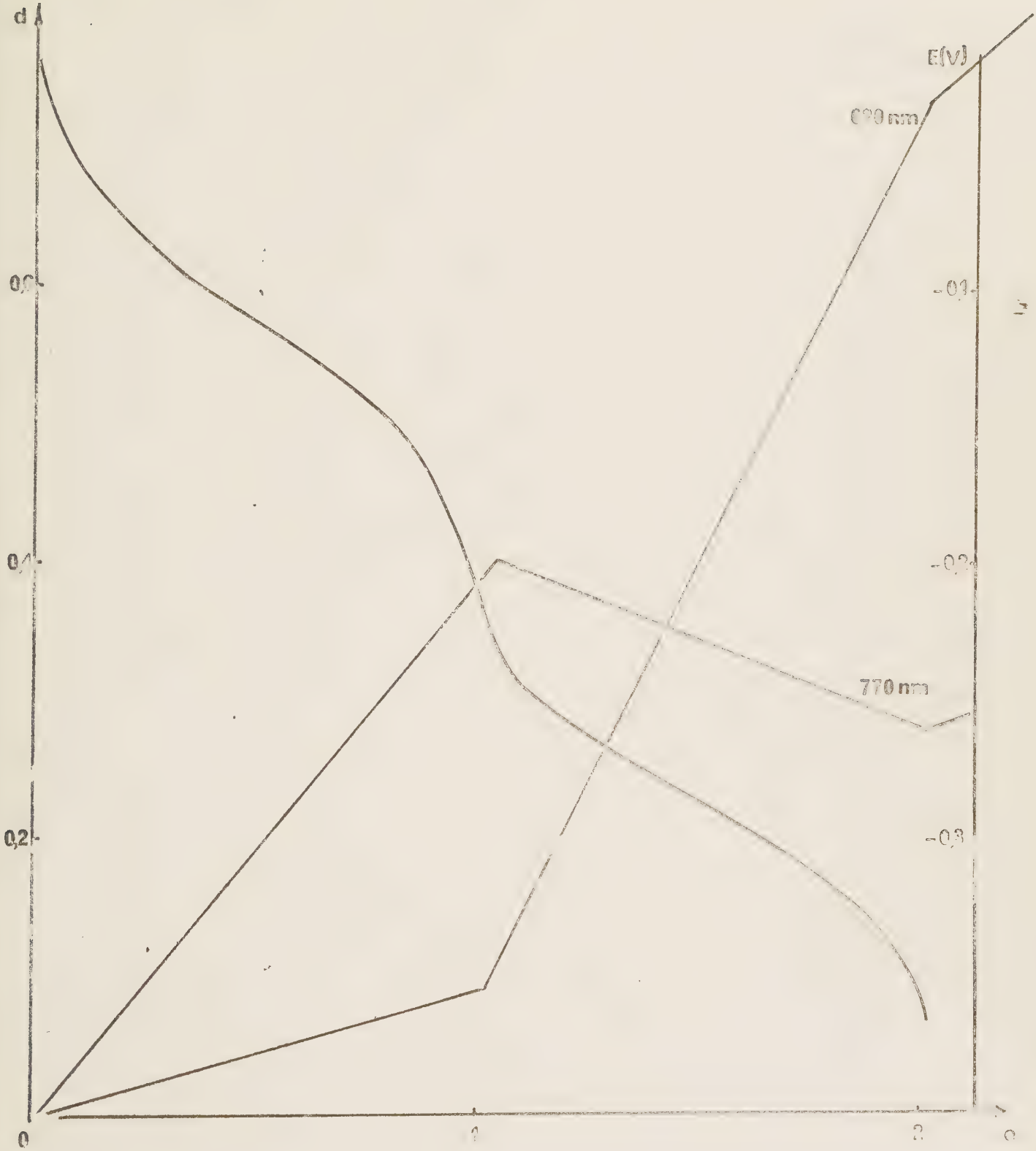


Figure 39

Variation du potentiel rédox et de la densité optique lors de la réduction de Y en fonction du nombre d'électrons fixés par l'ion

pH 2,5 ; $C_Y = 0,5\ 10^{-3}$ M/l ; tp = 4°l

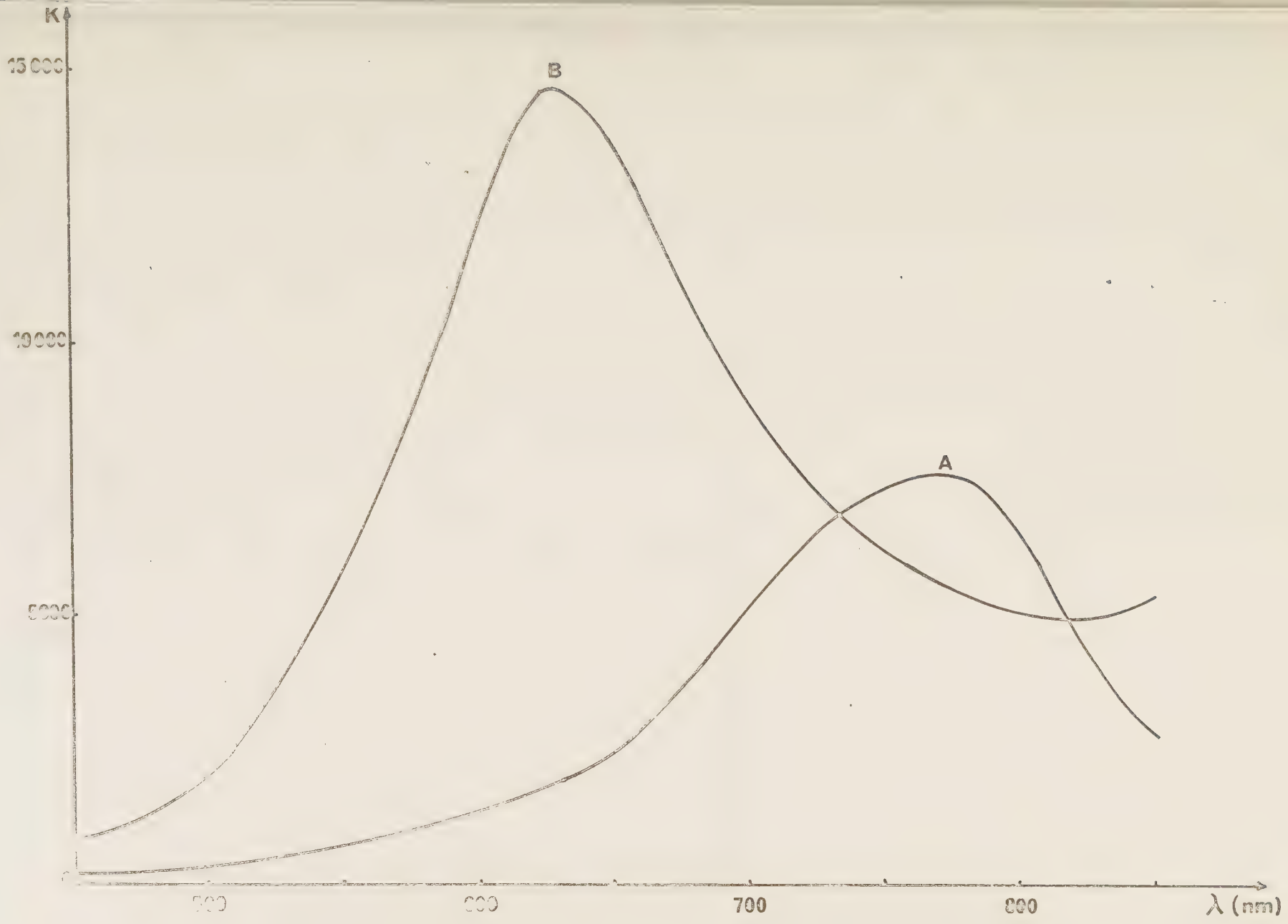


Figure 40
Spectres de Y_I (A) et Y_{II} (B)

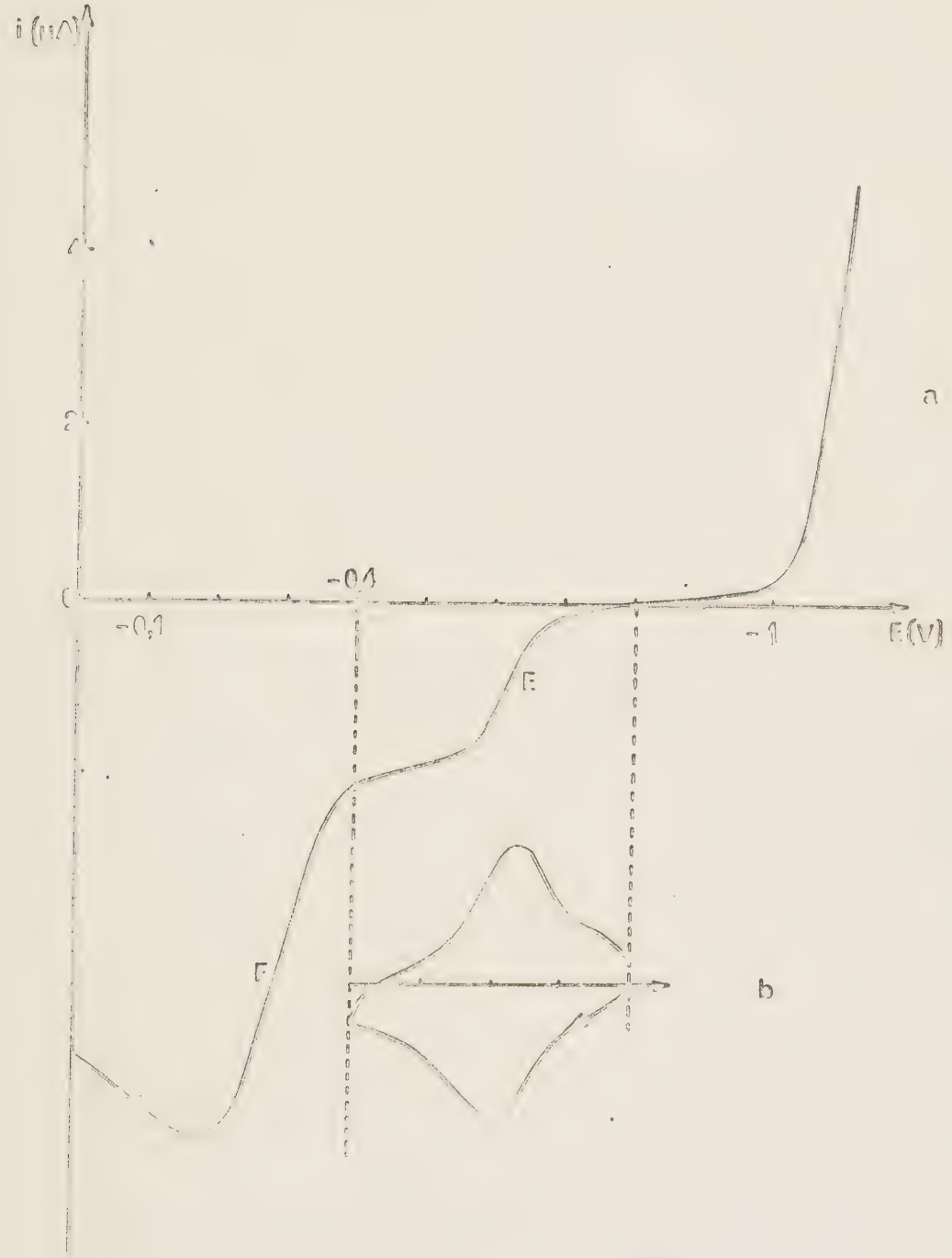


Figure 41

a) Polarogramme de $Y_{XIV'}$ à PH 4

b) polarogramme à variation linéaire de potentiel sur la vague E

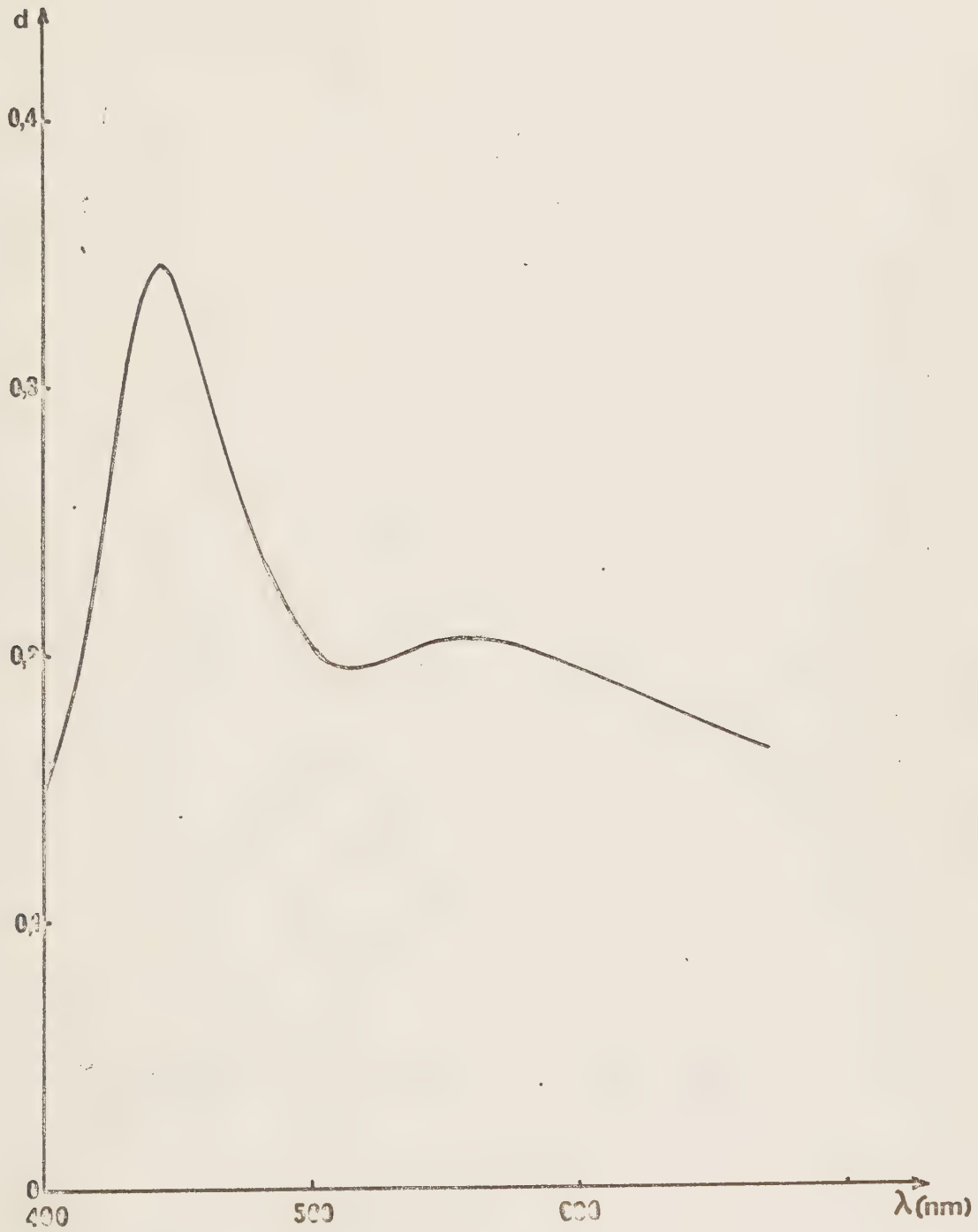


Figure 42

Spectre du dérivé réduit de Y obtenu dans HCl 6M

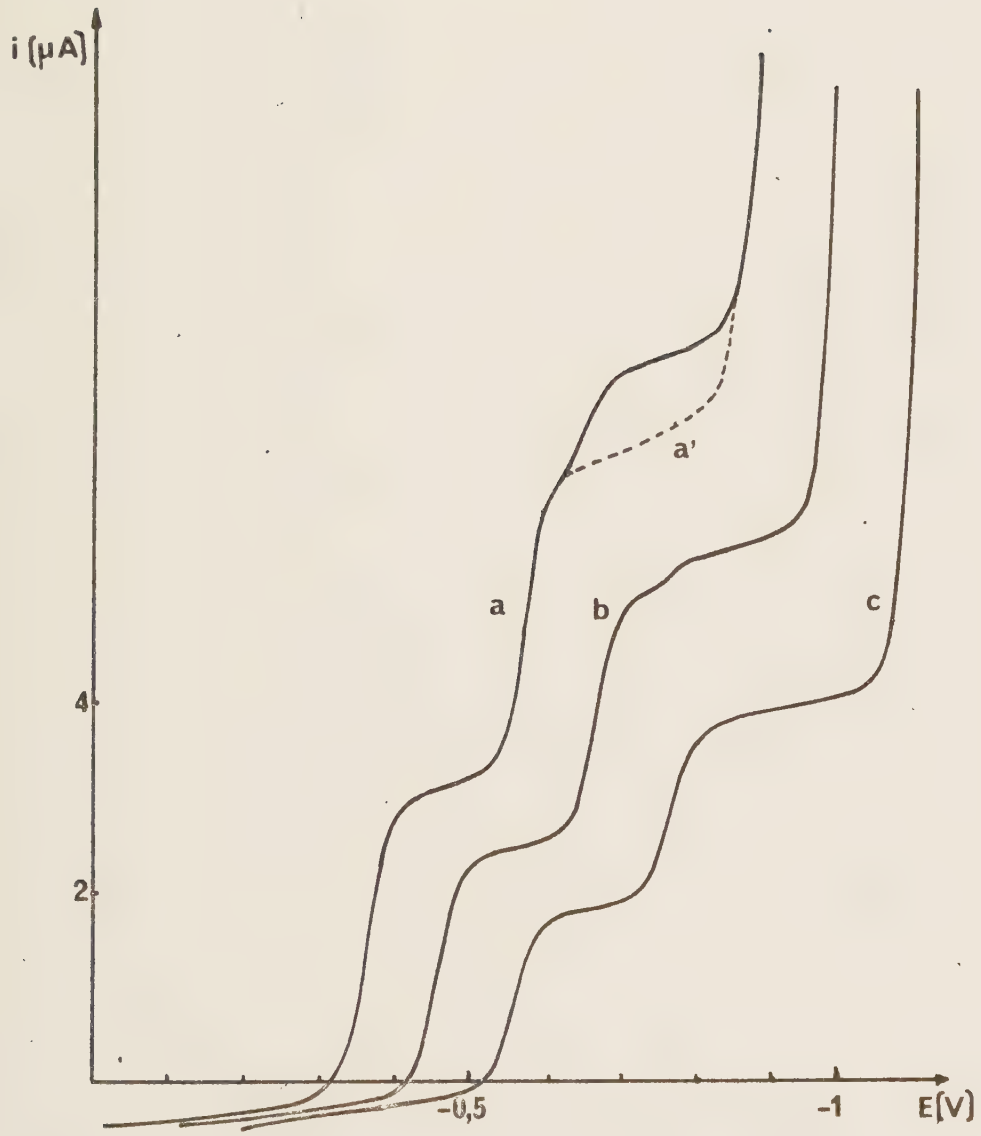


Figure 43

Polarogrammes du Tungstate X en fonction de la hauteur de mercure . Tampon formiate PH2,5 - C_W = 6 10^{-3} M/l - tp = 20°C
h (a) 80 cm , (b) 60 cm , (c) 40 cm ; (d) action du Triton X

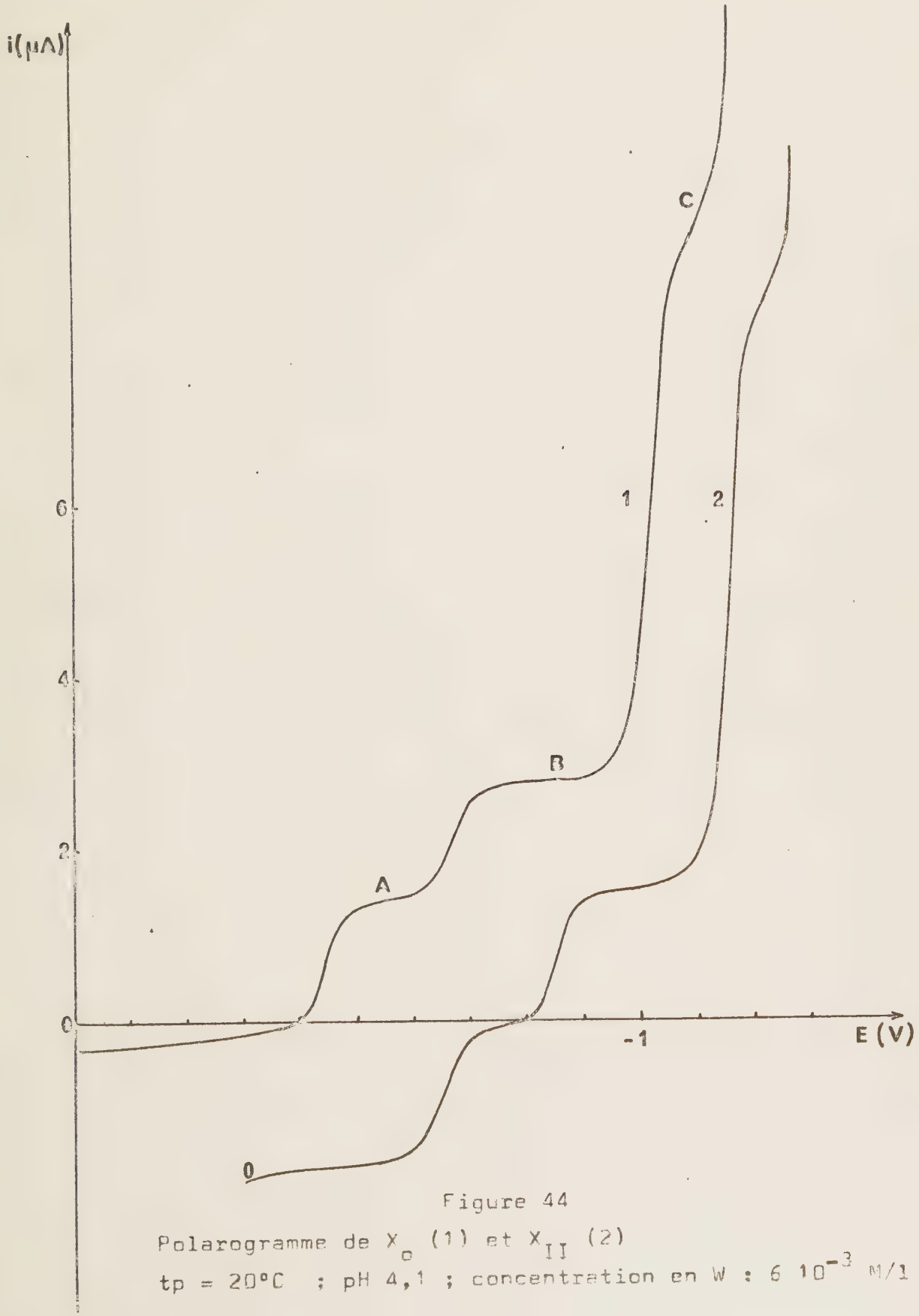


Figure 44

Polarogramme de X_o (1) et X_{II} (2)

tp = 20°C ; pH 4,1 ; concentration en W : $6\ 10^{-3}$ M/l

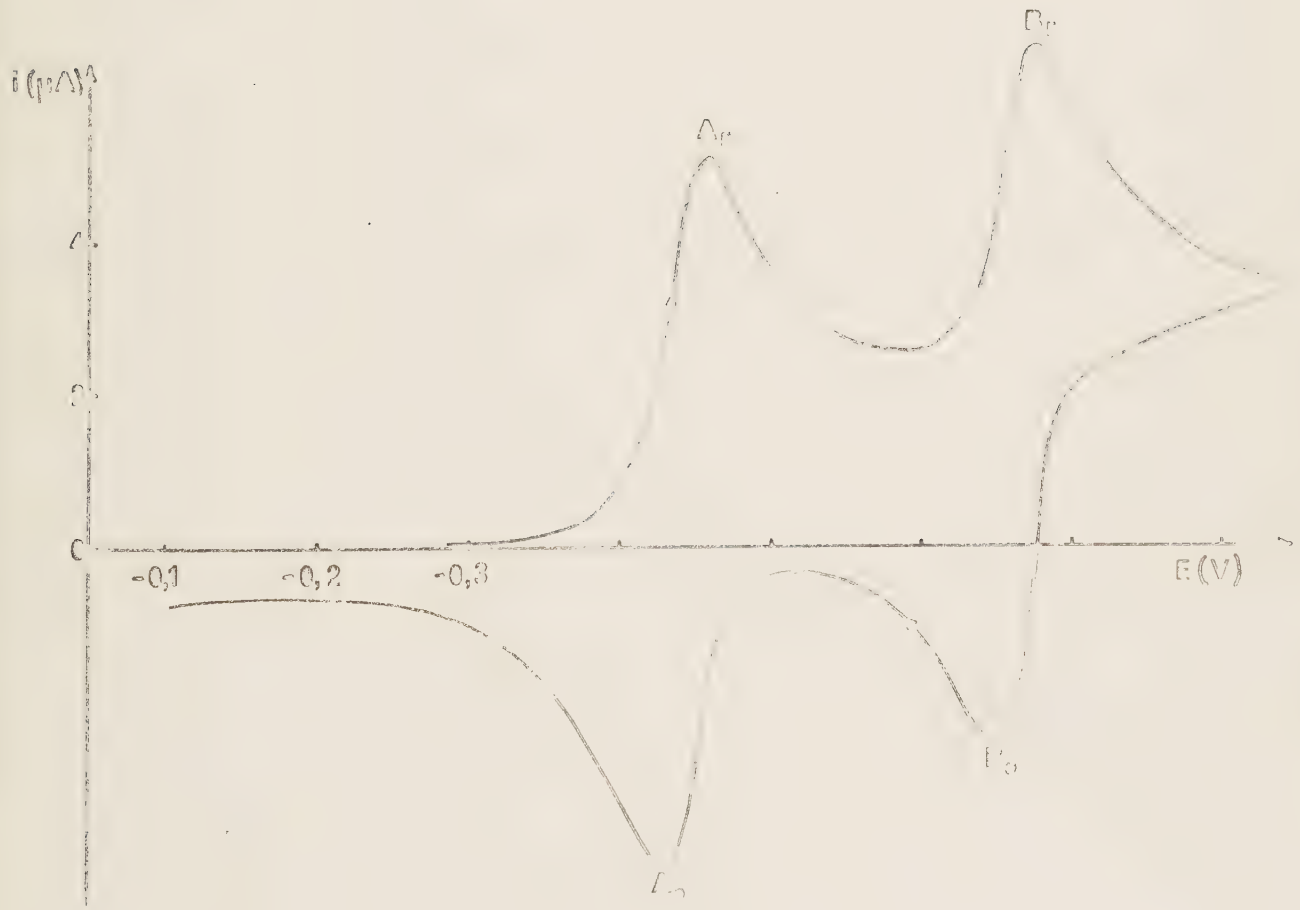


Figure 45

Polarogramme à variation linéaire de potentiel de X

tp = 20°C ; pH 4,1 ; C_x = [illegible] ; vitesse de bal[illegible]

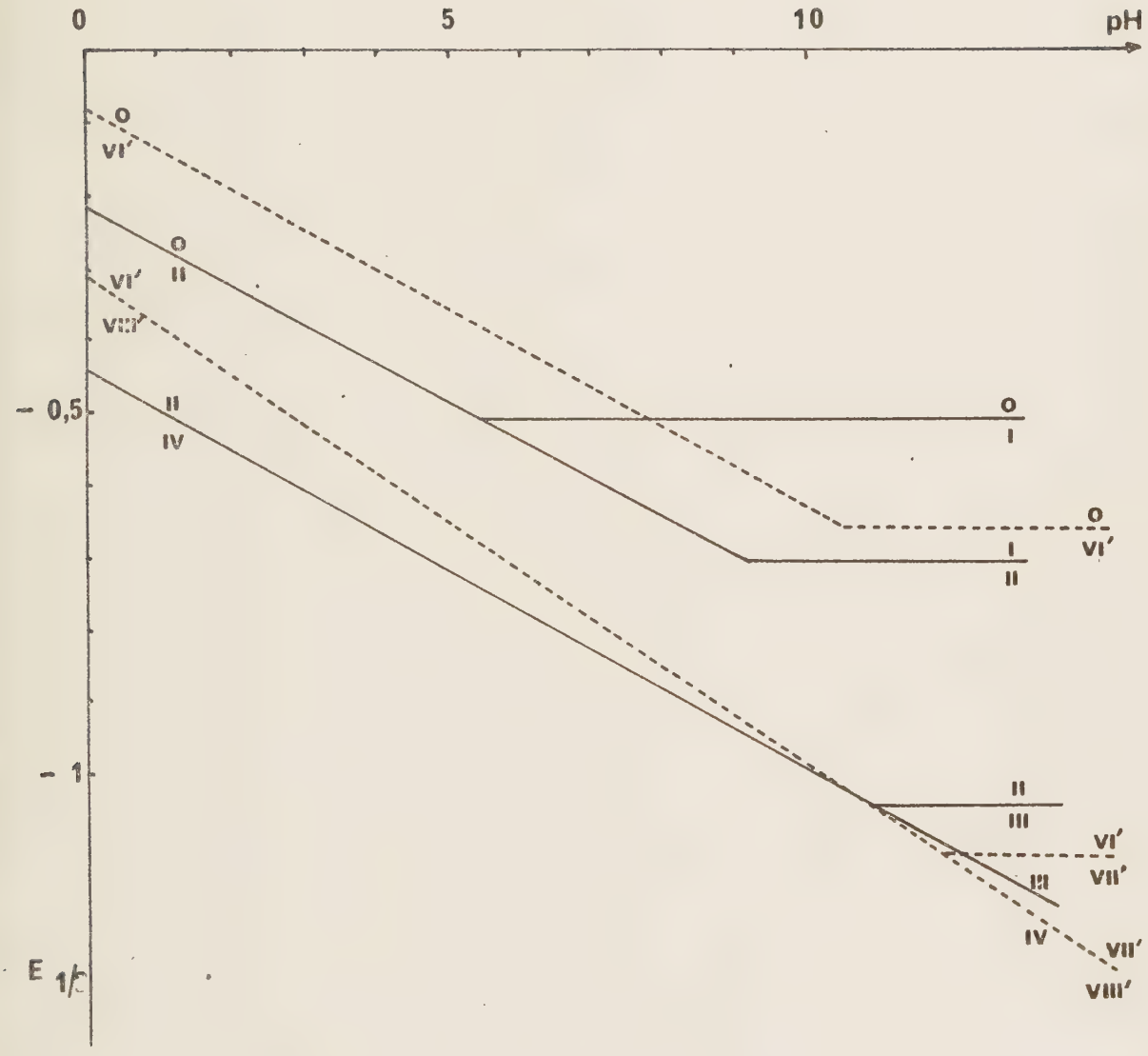


Figure 46

Diagramme $E_{1/2}$ - pH des couples oxydoréducteurs de X

——— série initiale

-------- série prime

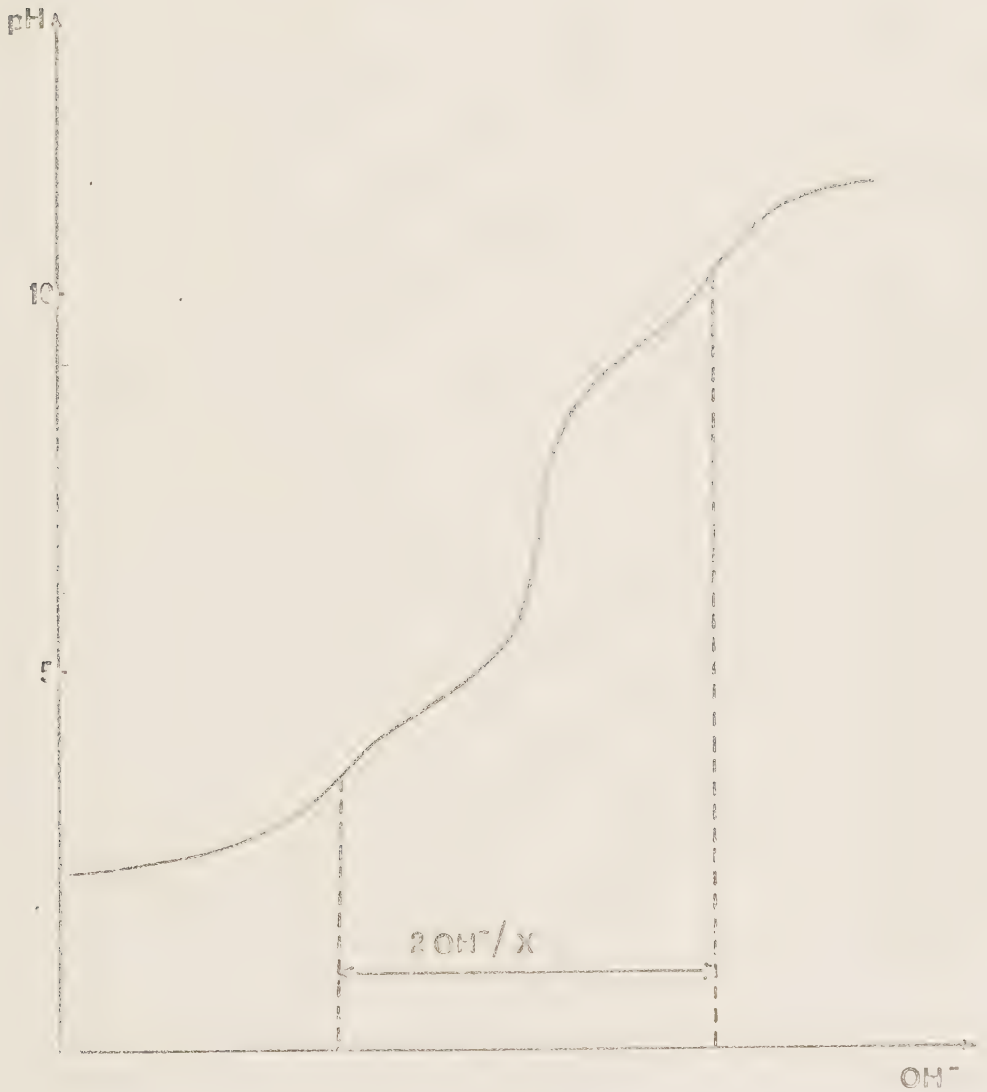


Figure 47

Titrage protométrique du sel de Cs de Y_{11}

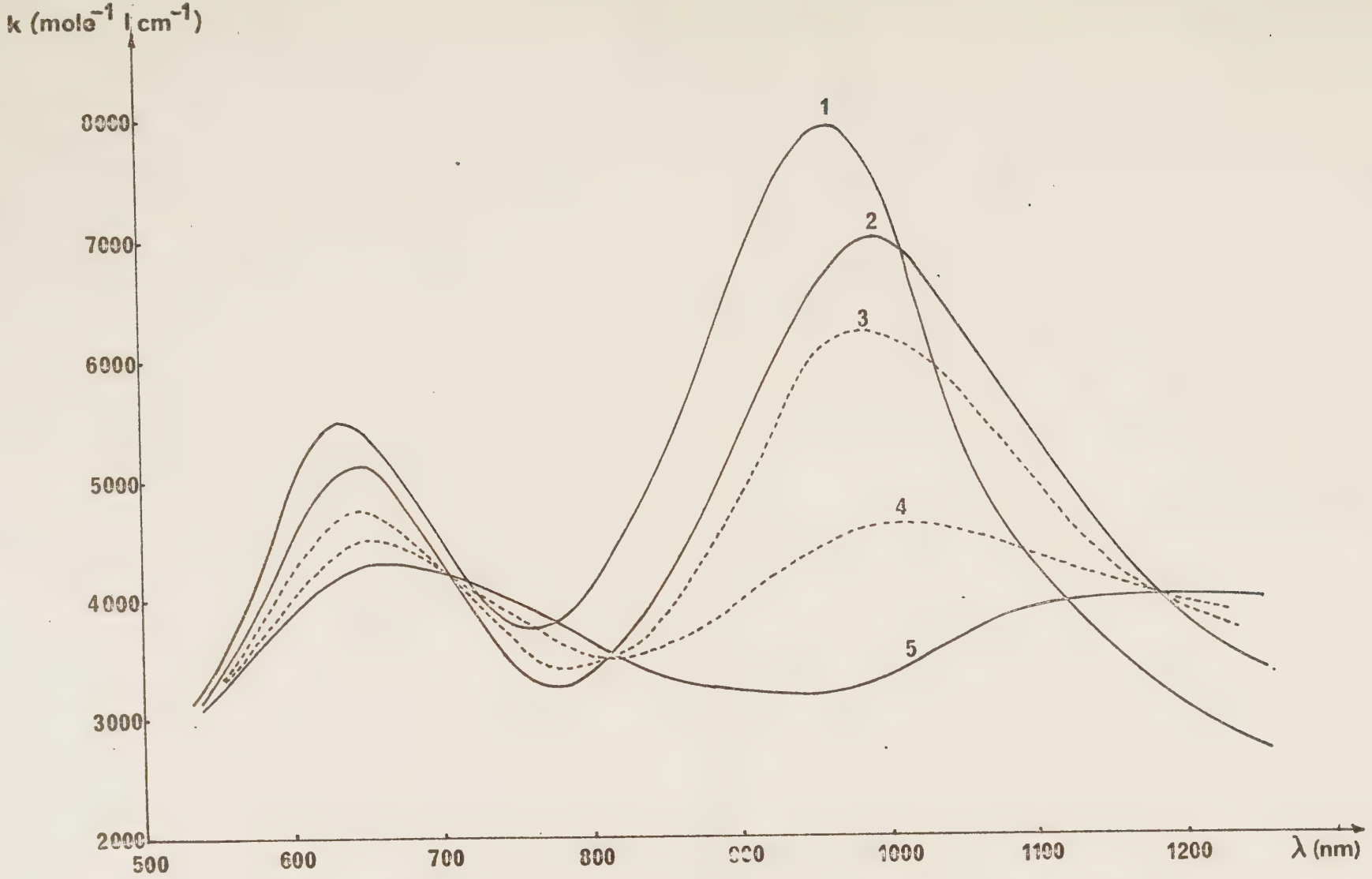


Figure 48

Spectres de X_{II} en fonction du pH

pH : 1)1,5 ; 2) 4,72 ; 3) 7,17 ; 4) 9,05 ; 5) 9,96 .

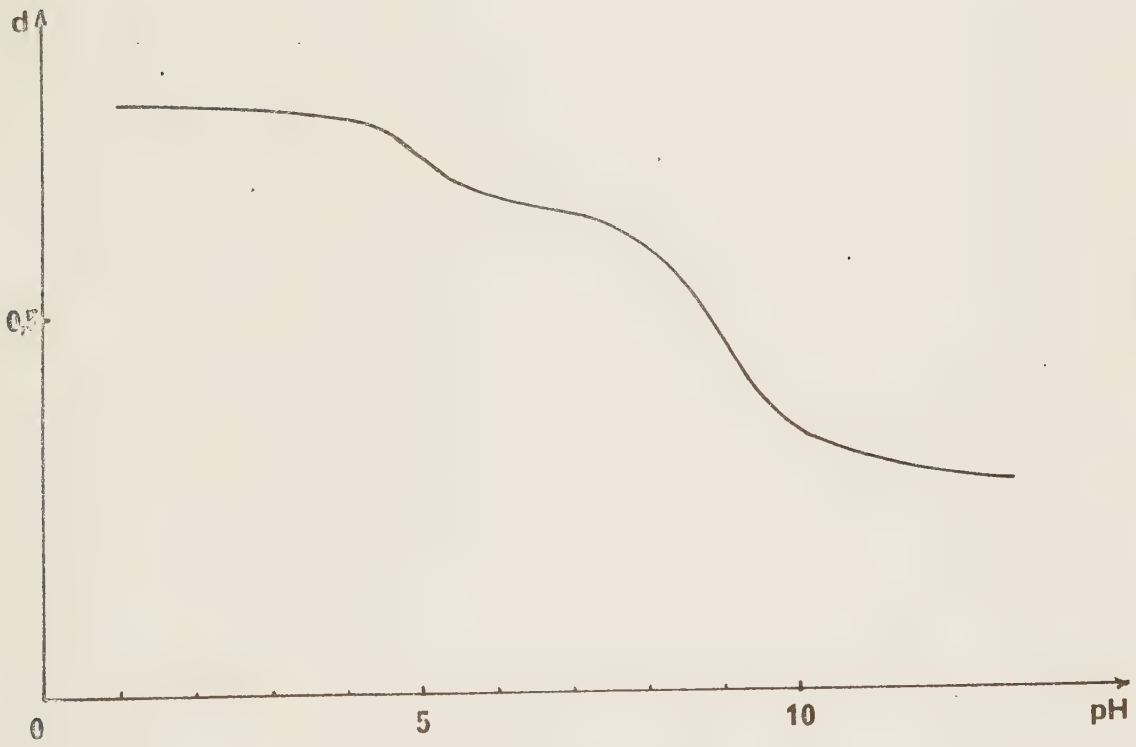


Figure 49

Courbe d=f(pH) à 975 nm de X_{II}

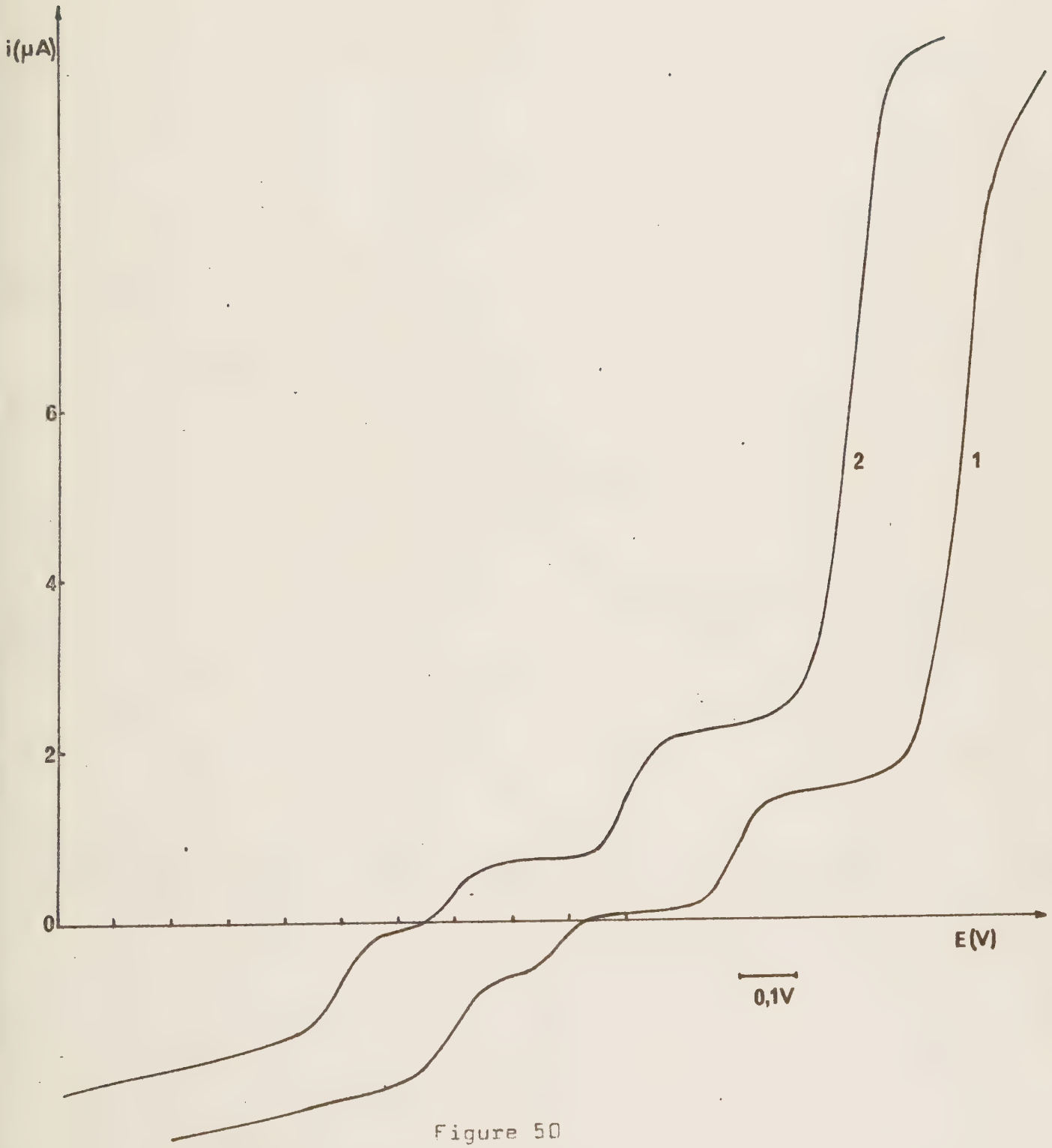


Figure 50

Polarogrammes de X_{II} (1) et X_{I} (2) à pH 10 , tampon borique
mêmes caractéristiques que fig. 44

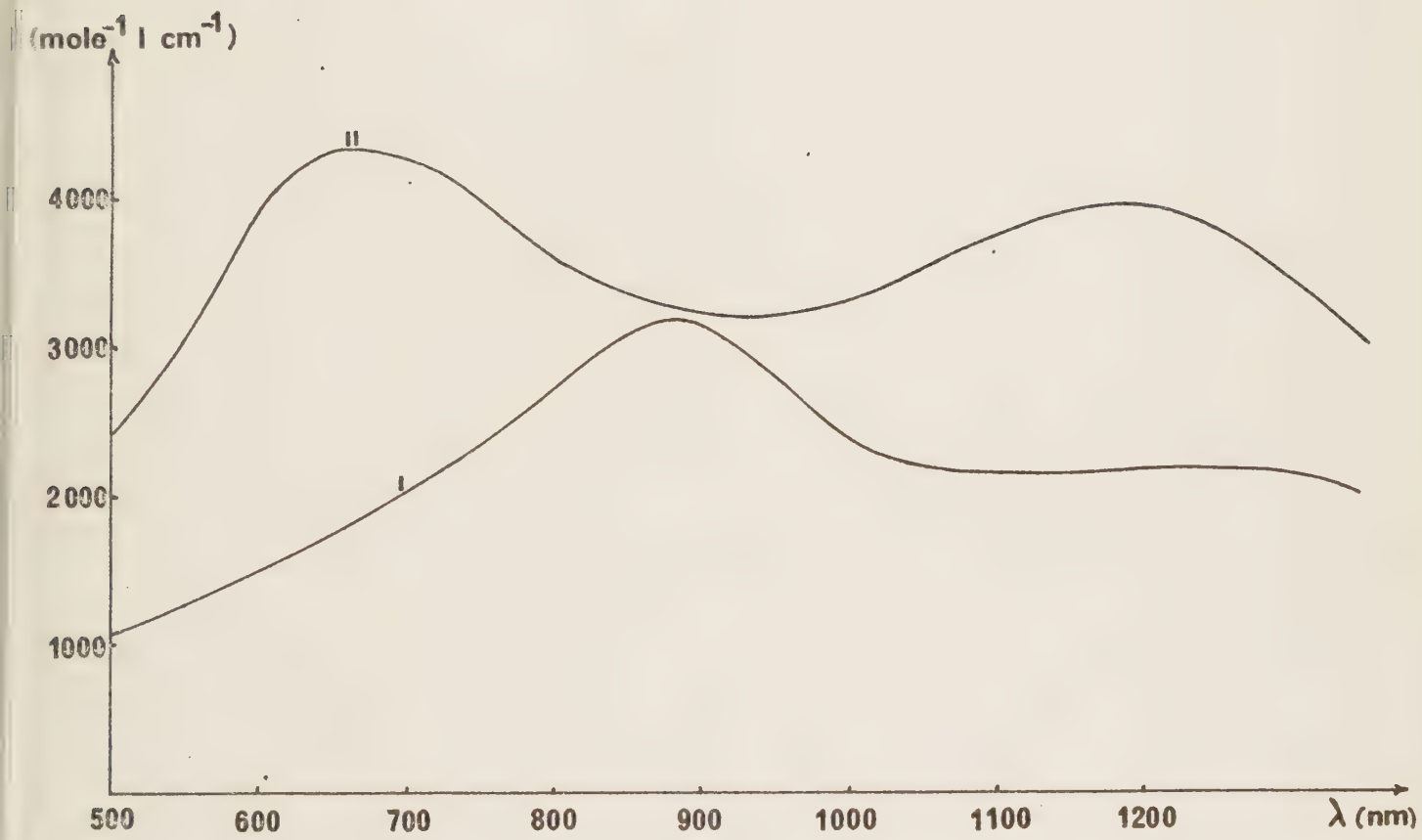


Figure 51

Spectres de X_I et X_{II} à pH 10

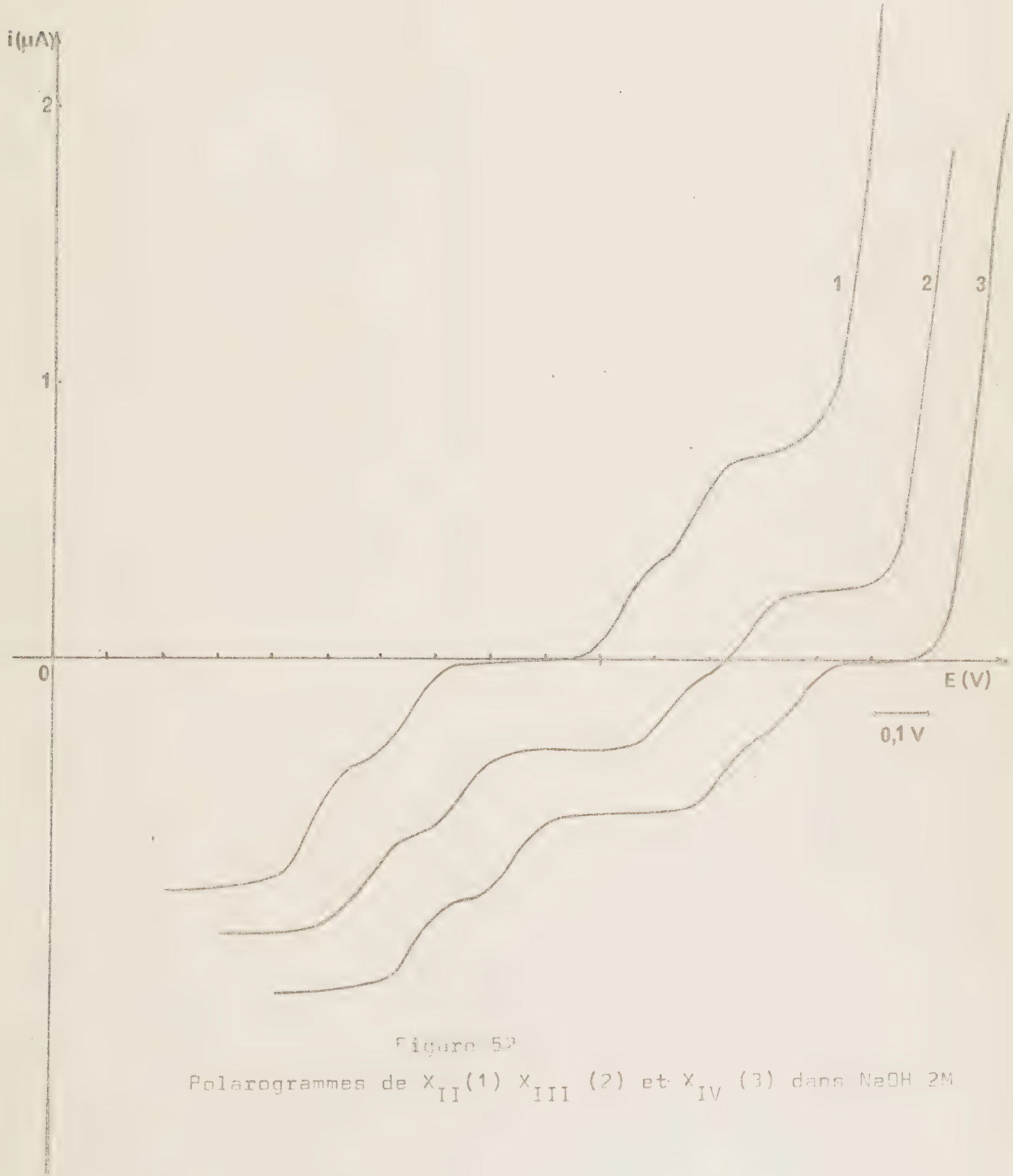


Figure 52

Polarogrammes de X_{II}(1) X_{III} (2) et X_{IV} (3) dans NaOH 2M

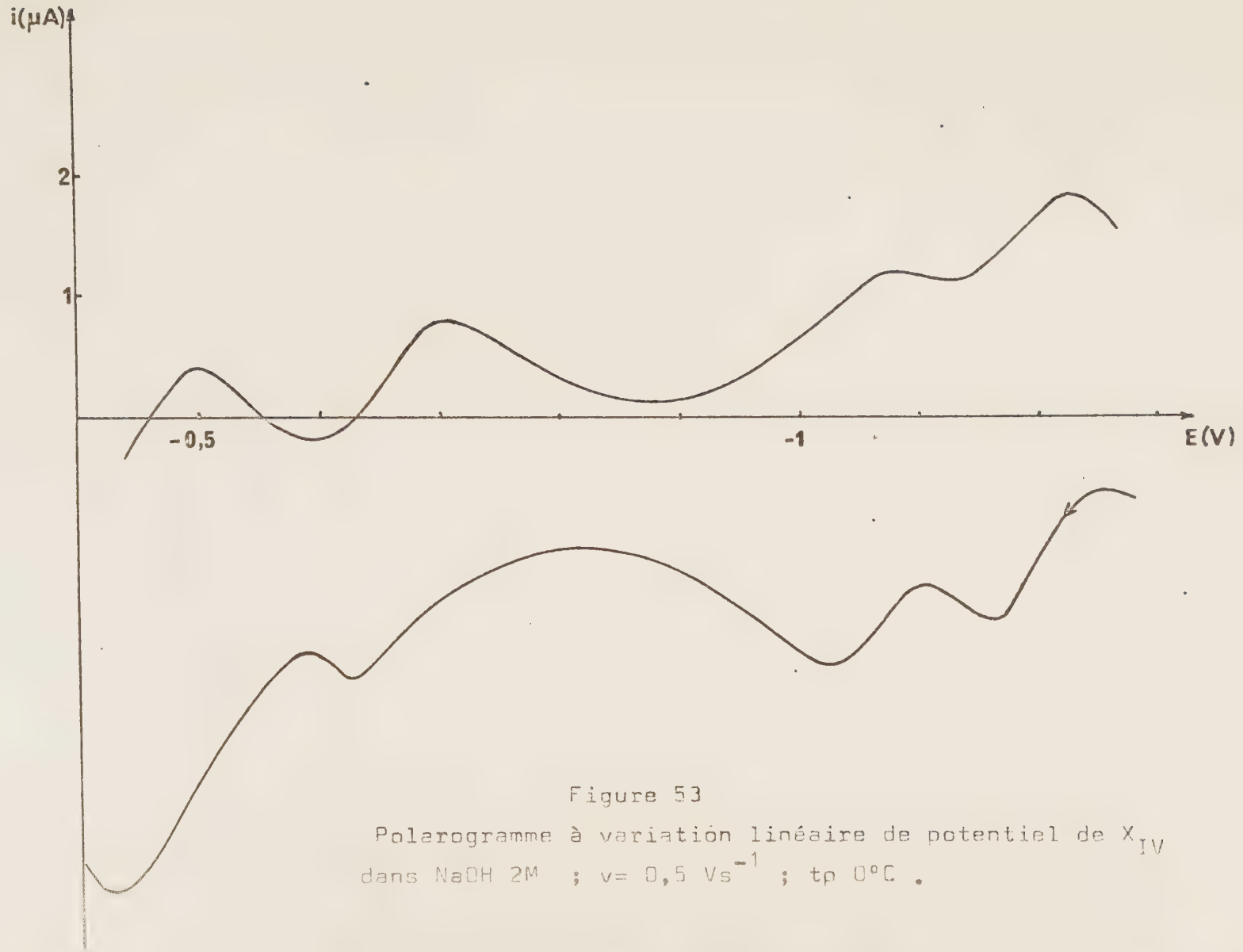


Figure 53

Polarogramme à variation linéaire de potentiel de X_{IV} dans NaOH 2M ; v= 0,5 Vs^{-1} ; tp 0°C .

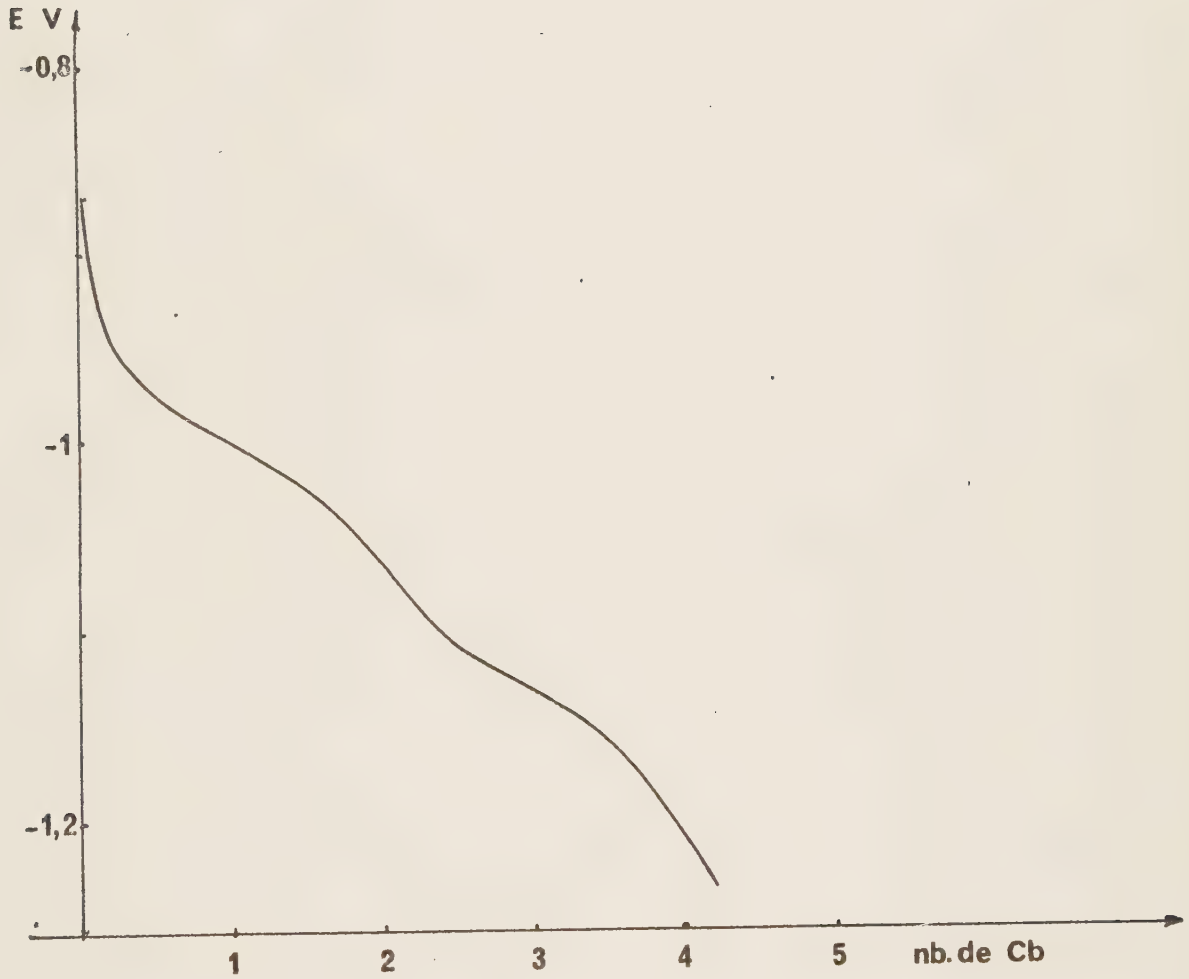


Figure 54

Courbe d'oxydoréduction des systèmes X_{II}-X_{III} et X_{III}-X_{IV} dans NaOH 2M

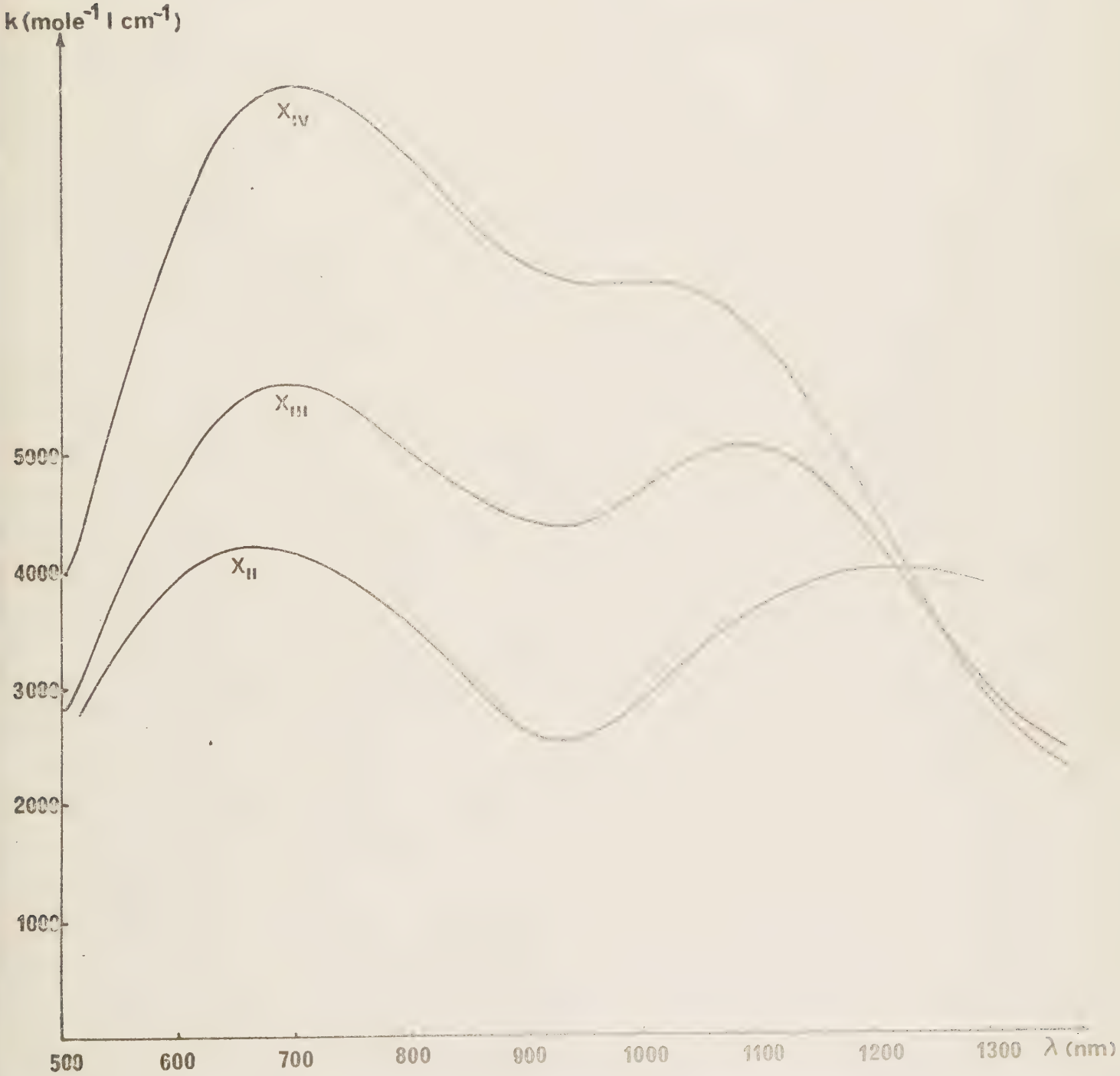


Figure 55

Spectres de X_{II} , X_{III} et X_{IV} dans NaOH 2M

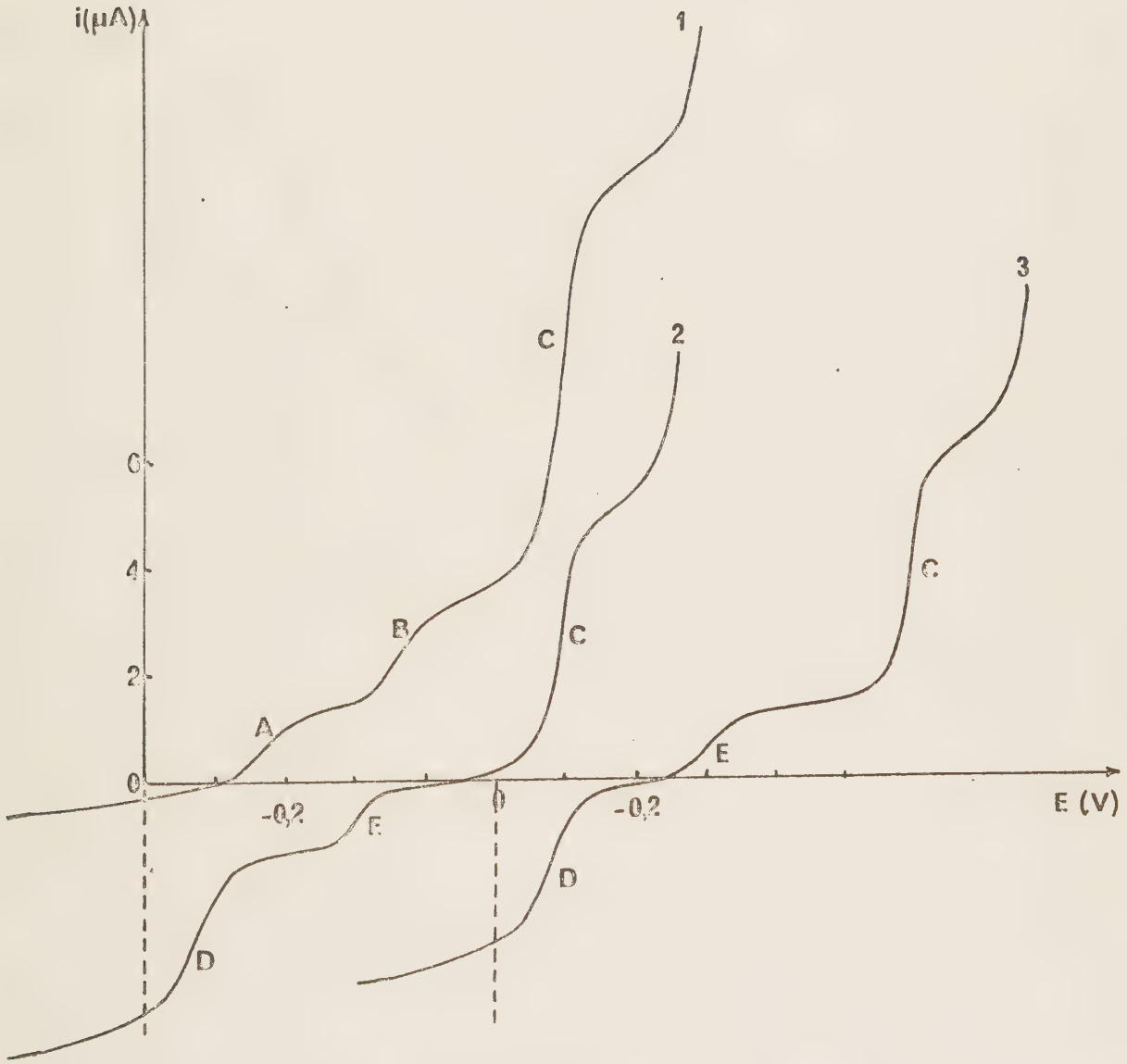


Figure 56

Polarogrammes de X_o (1) , X_{VIII}, (2) , et X_{VI}, (3)

dans H_2SO_4 0,5 M . $C_W = 6\ 10^{-3}$ M/l

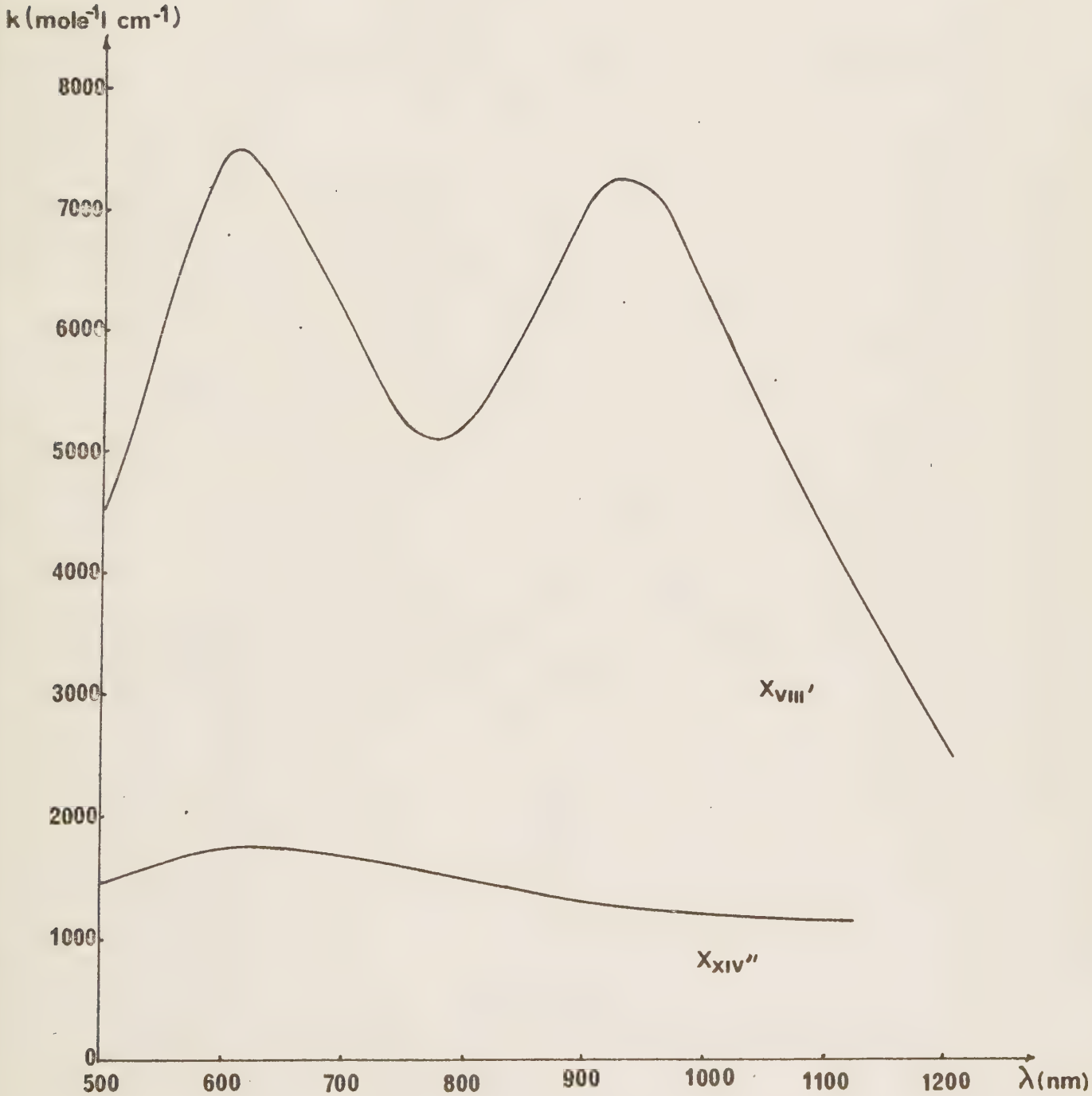
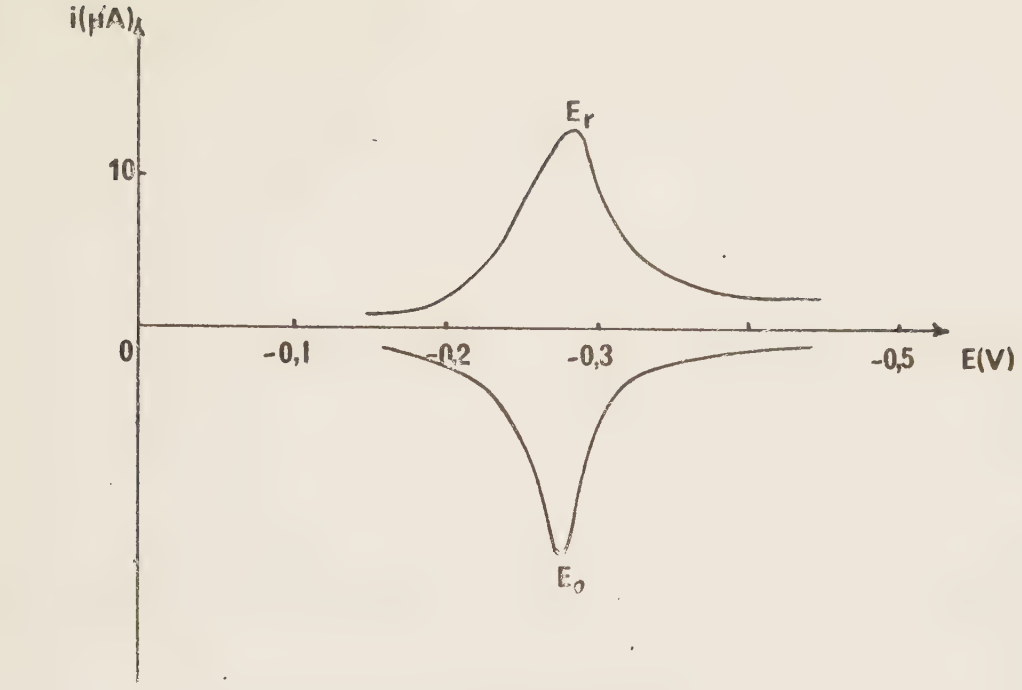
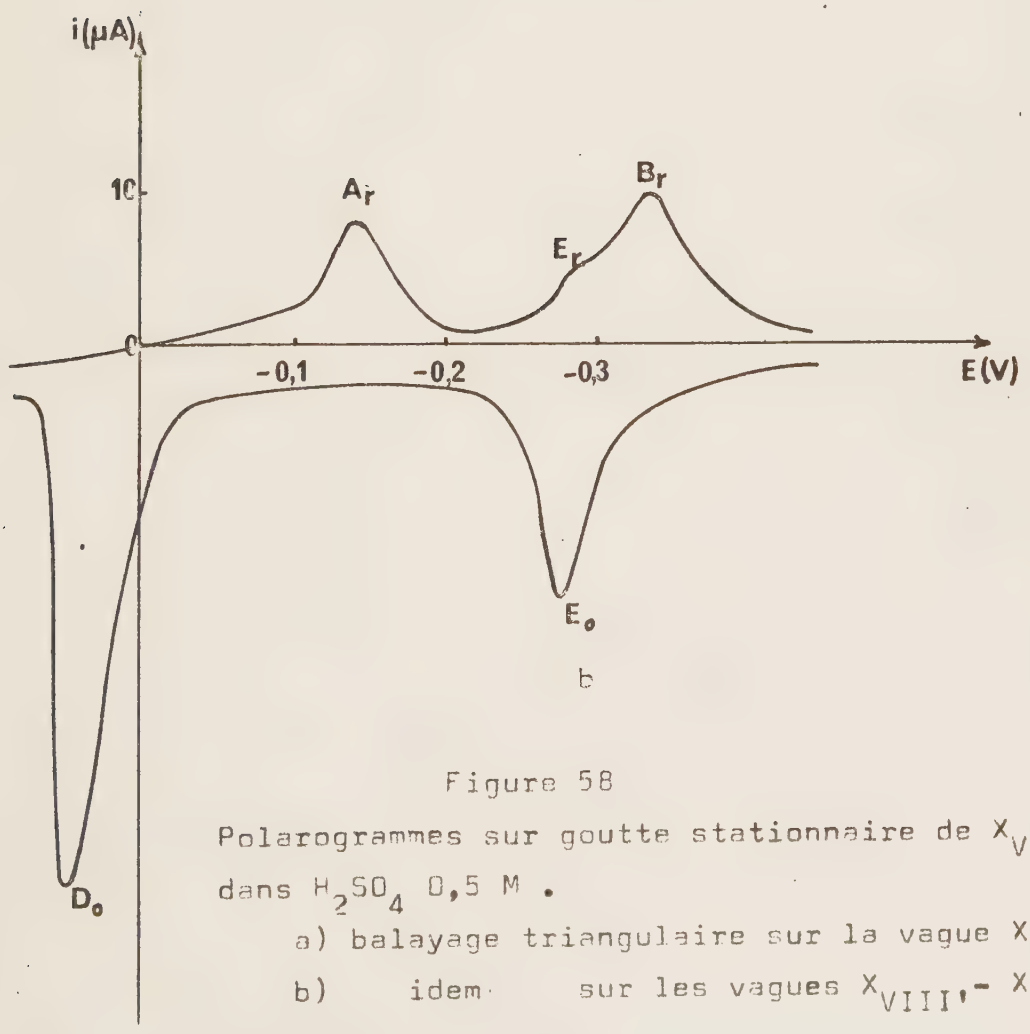


Figure 57

Spectres de $X_{VIII'}$ et $X_{XIV''}$ dans H_2SO_4 0,5 M



a



b

Figure 58

Polarogrammes sur goutte stationnaire de $X_{VIII'}$ dans H_2SO_4 0,5 M .

a) balayage triangulaire sur la vague $X_{VIII'} - X_{VI'}$

b) idem sur les vagues $X_{VIII'} - X_{VI'}$ et $X_{VI'} - X_o$. v = 1 V/s

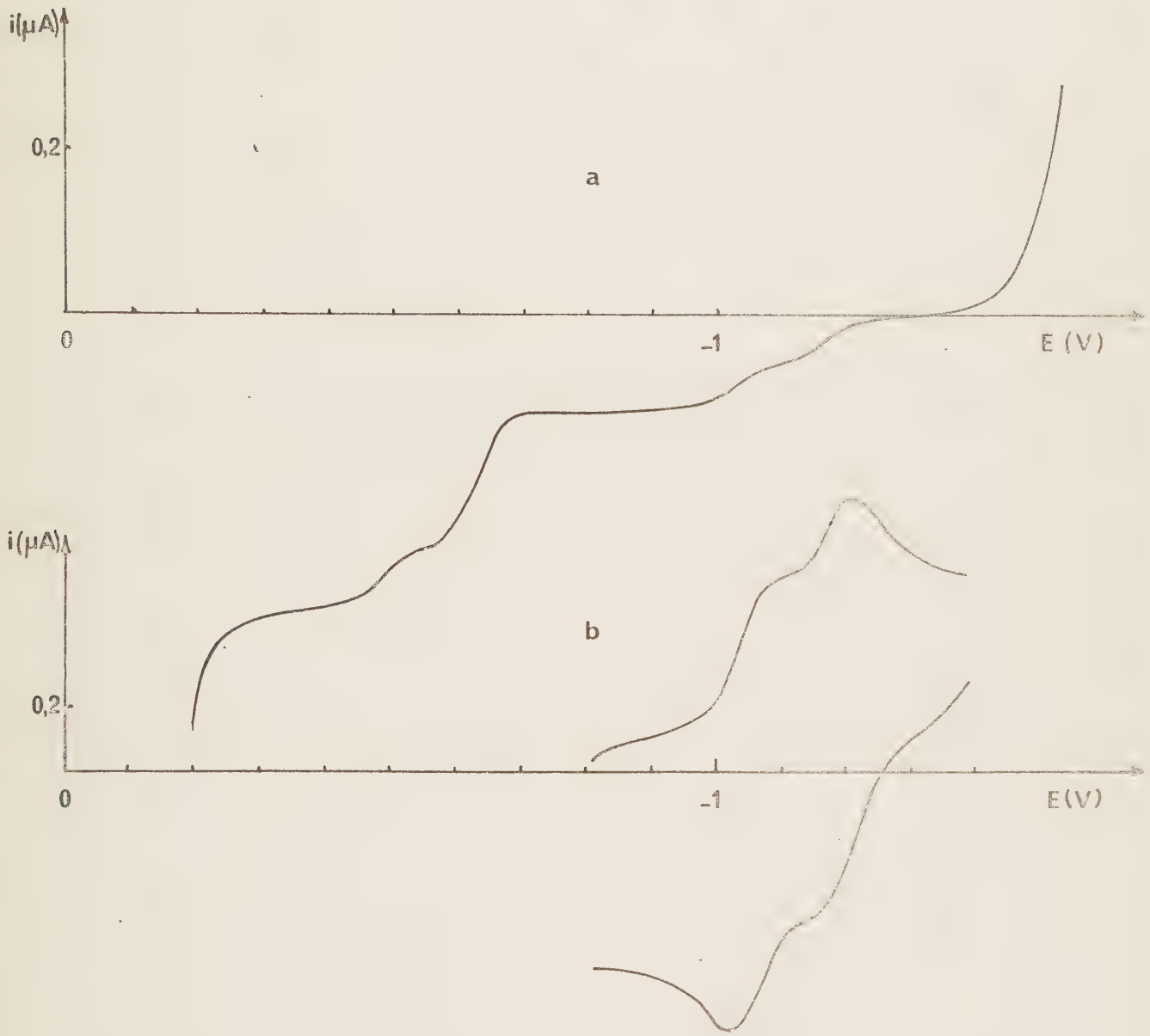


Figure 59

a) polarogramme classique de X_{VIII}, dans NaOH 4N

b) " sur goutte stationnaire ν = 1,1 V/

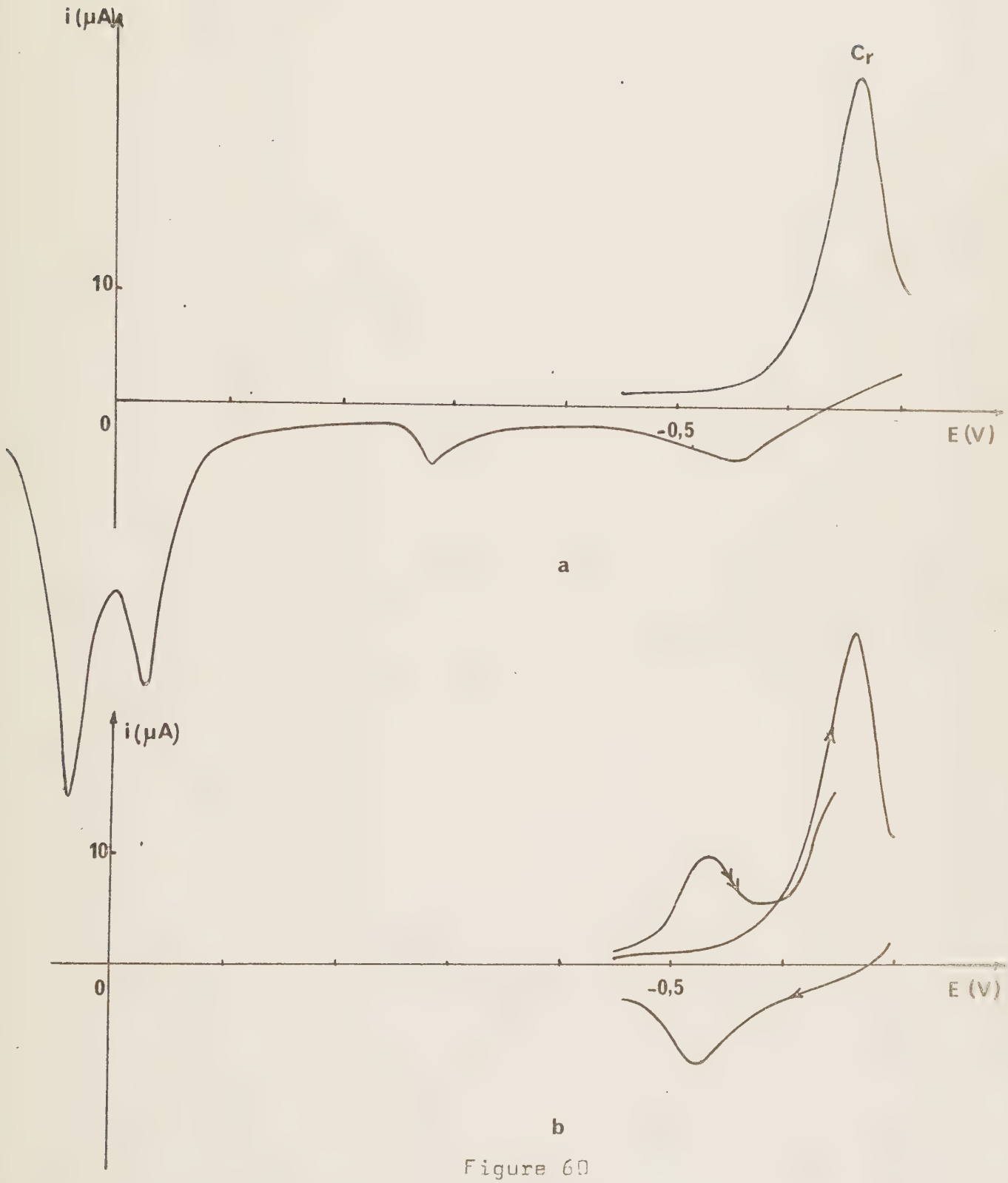
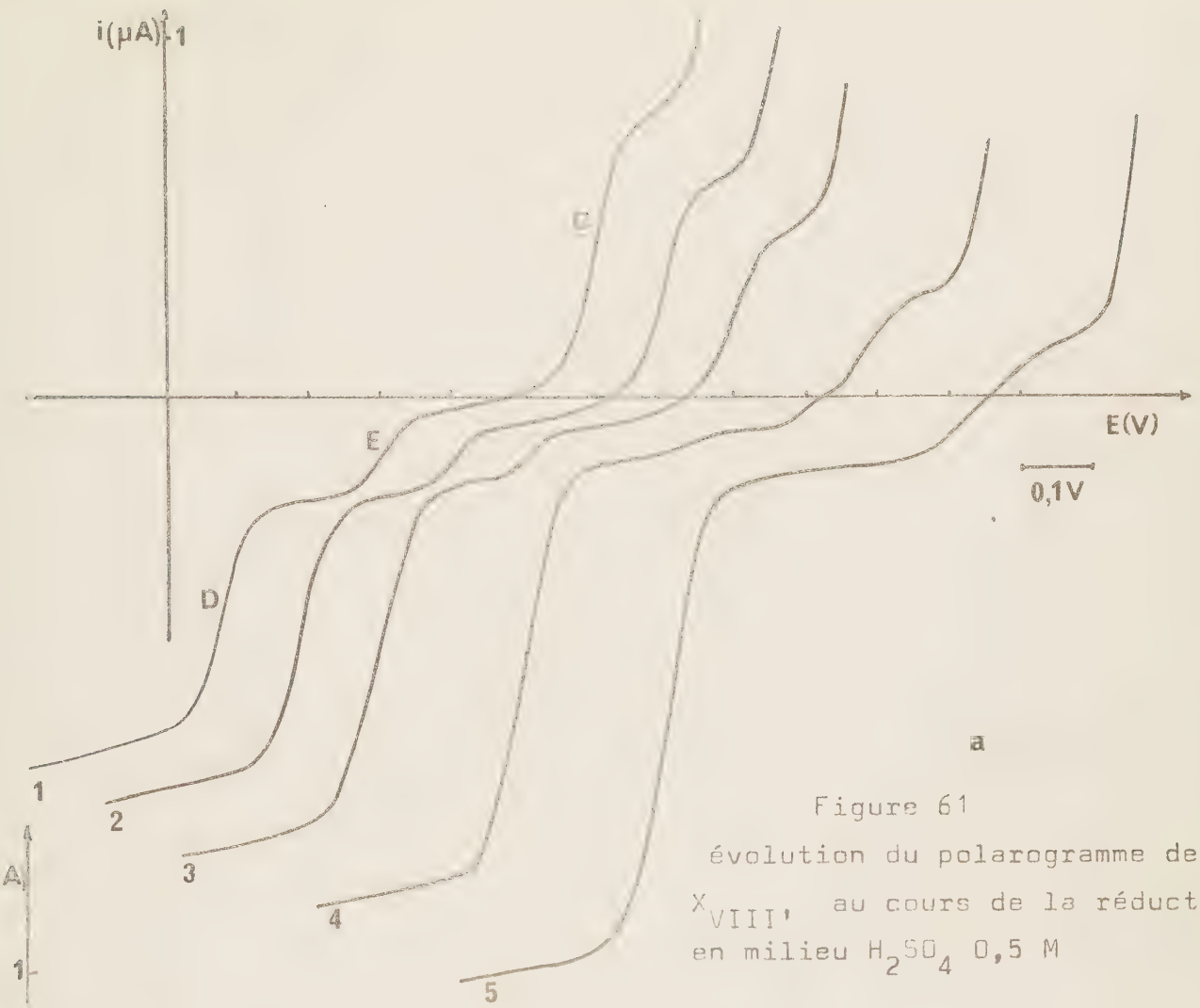


Figure 60

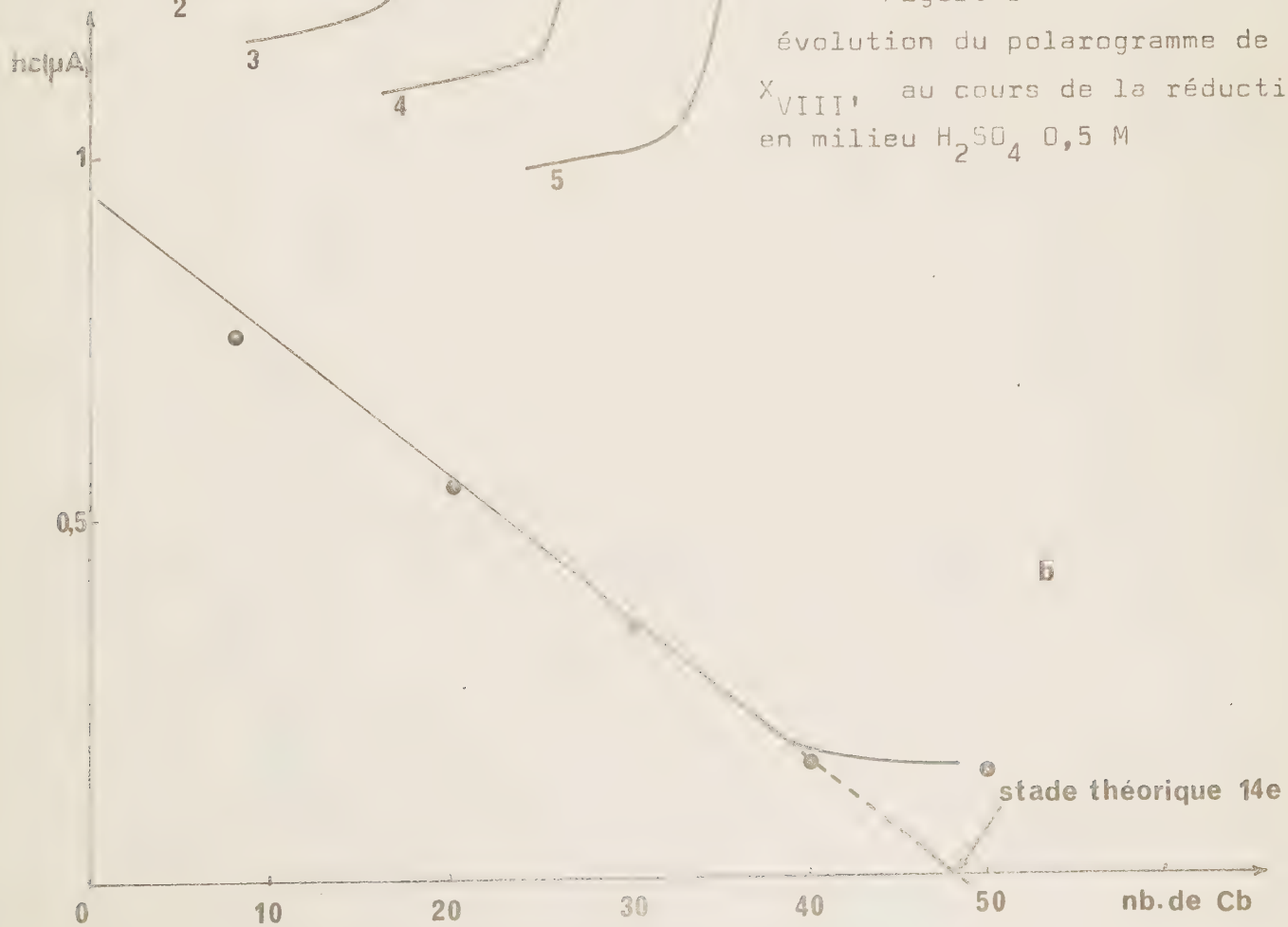
Polarogramme sur goutte stationnaire de $X_{VIII'}$ dans H_2SO_4 0,

a) v = 1 V/s b) v = 20 V/s

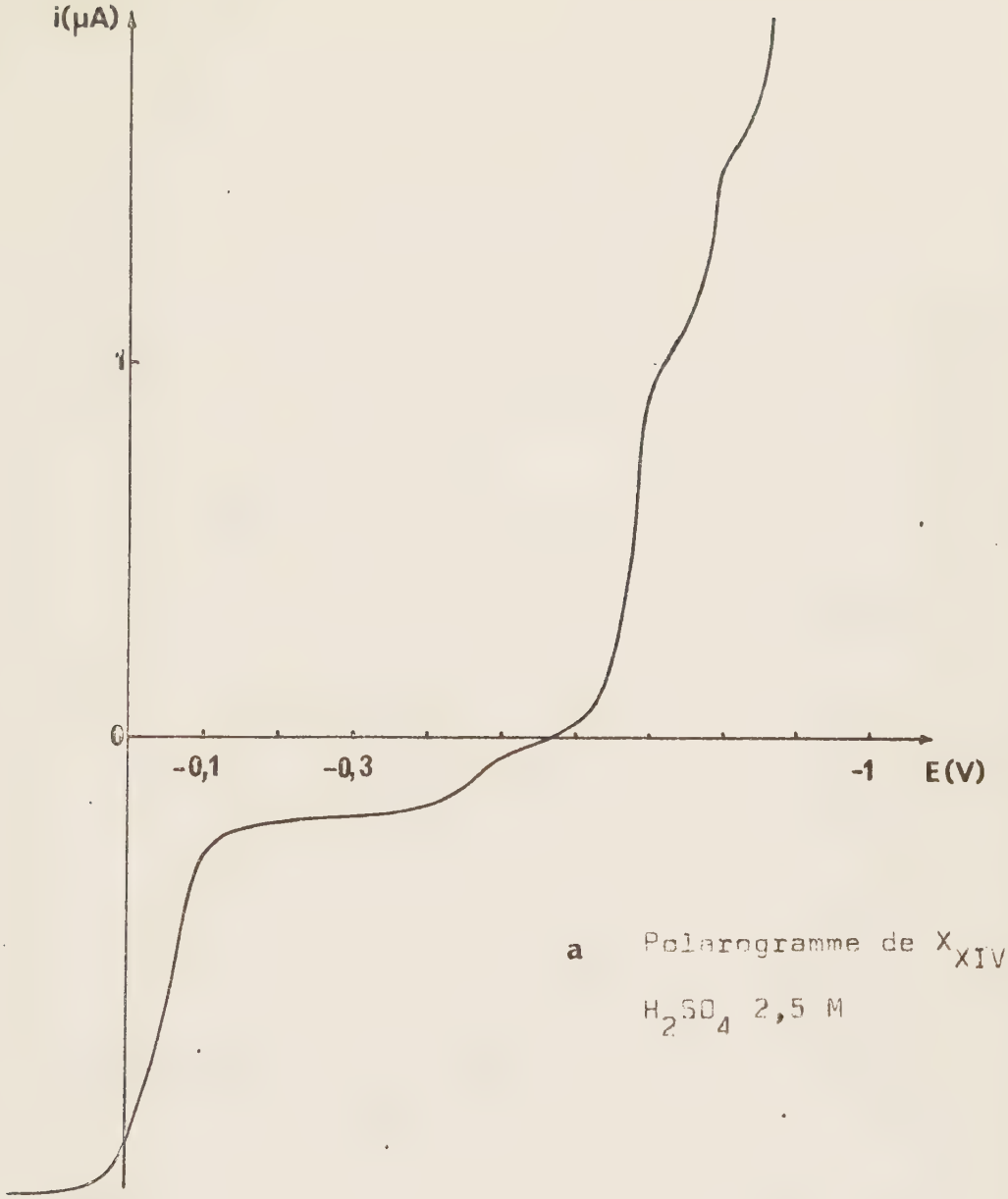


a

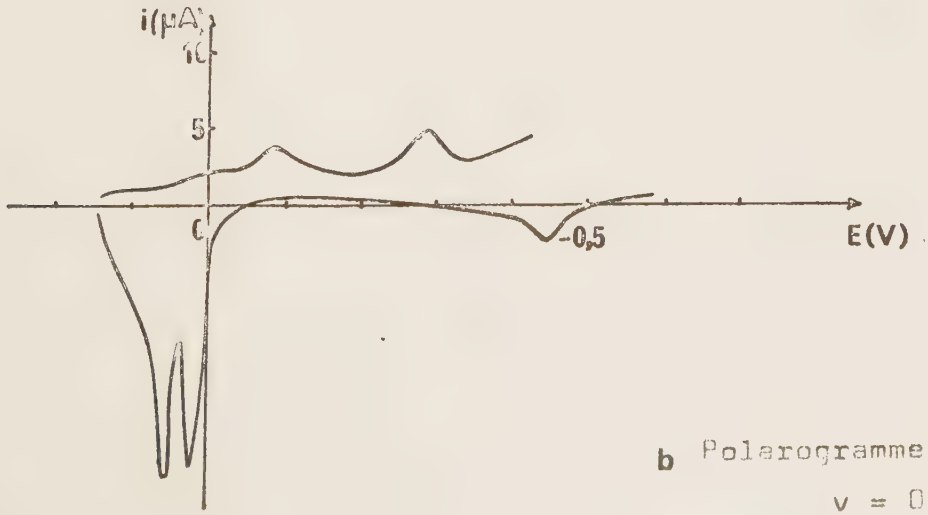
Figure 61
évolution du polarogramme de $X_{VIII'}$ au cours de la réduction en milieu H_2SO_4 0,5 M



b

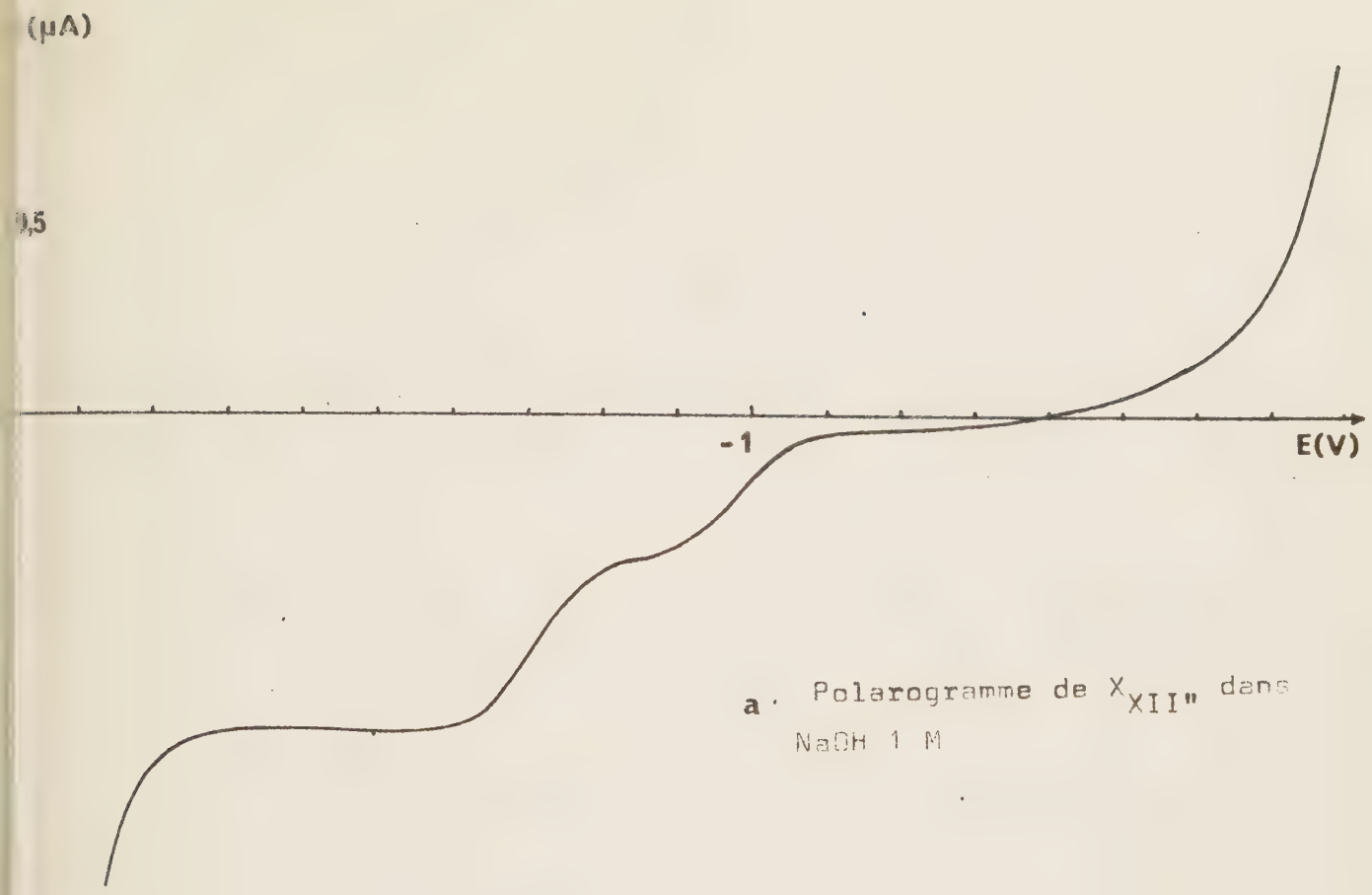


a Polarogramme de $X_{XIV"}$ dans H_2SO_4 2,5 M

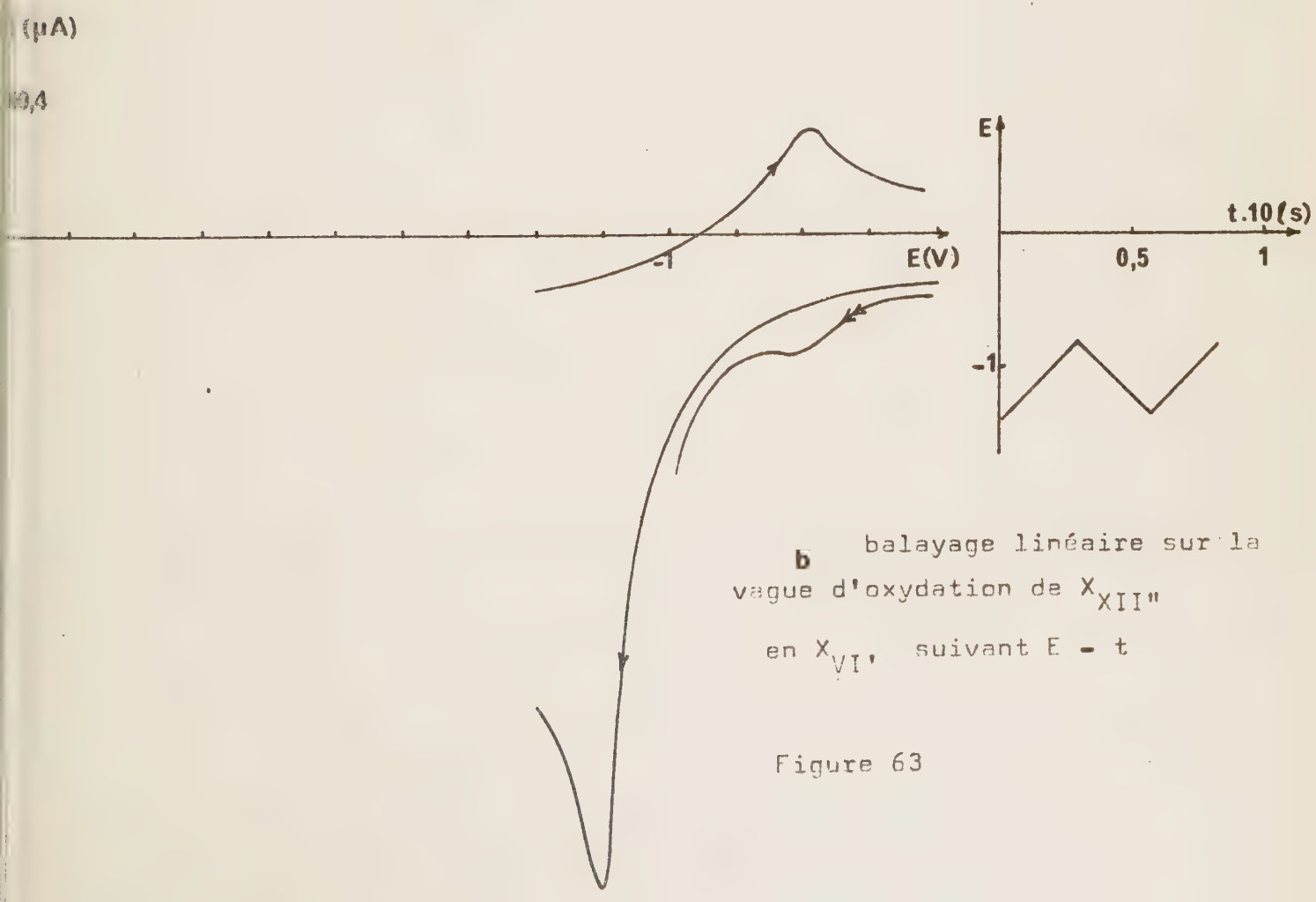


b Polarogramme oscillographique
v = 0,5 V/s

Figure 62

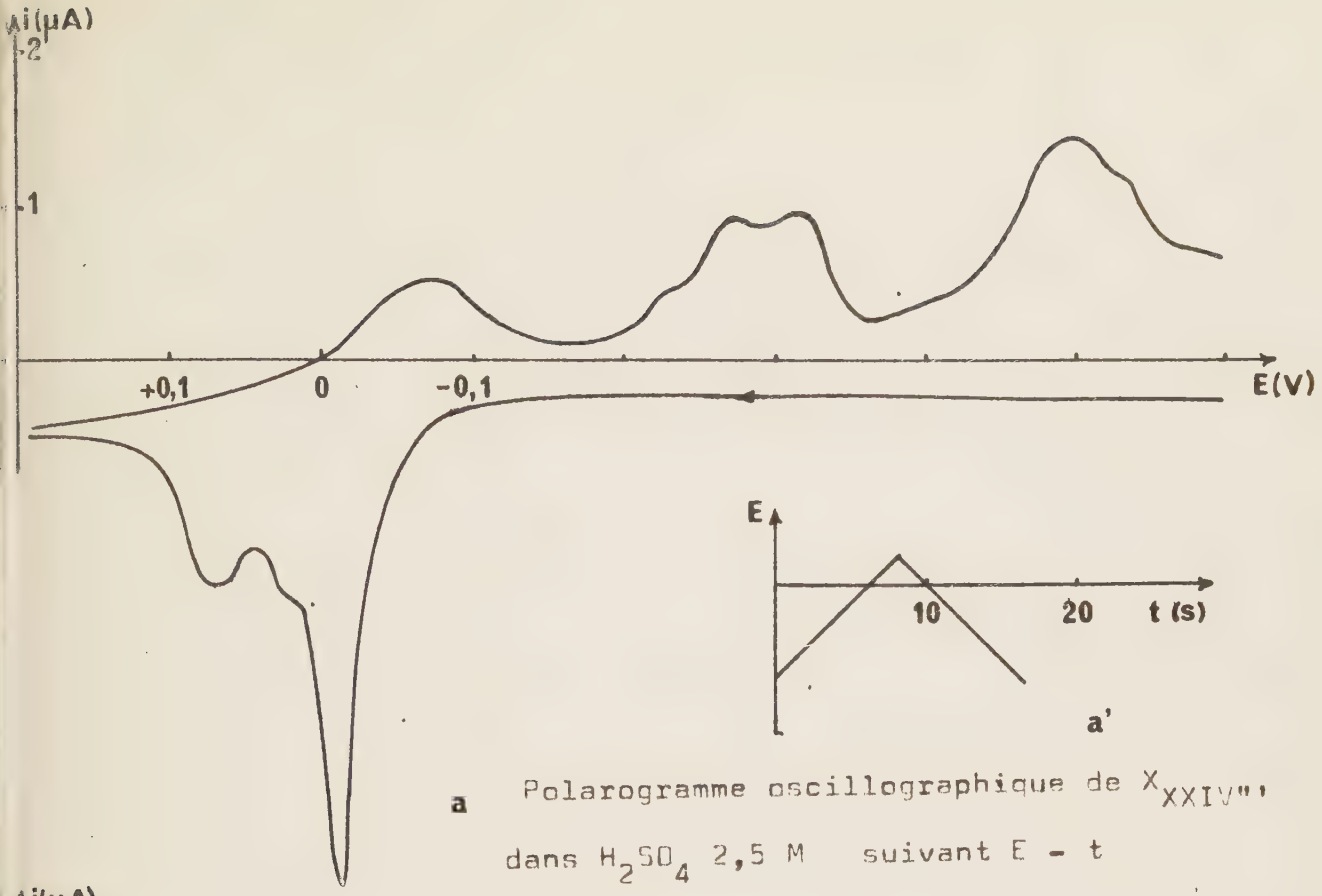


a. Polarogramme de $X_{XII"}$ dans NaOH 1 M

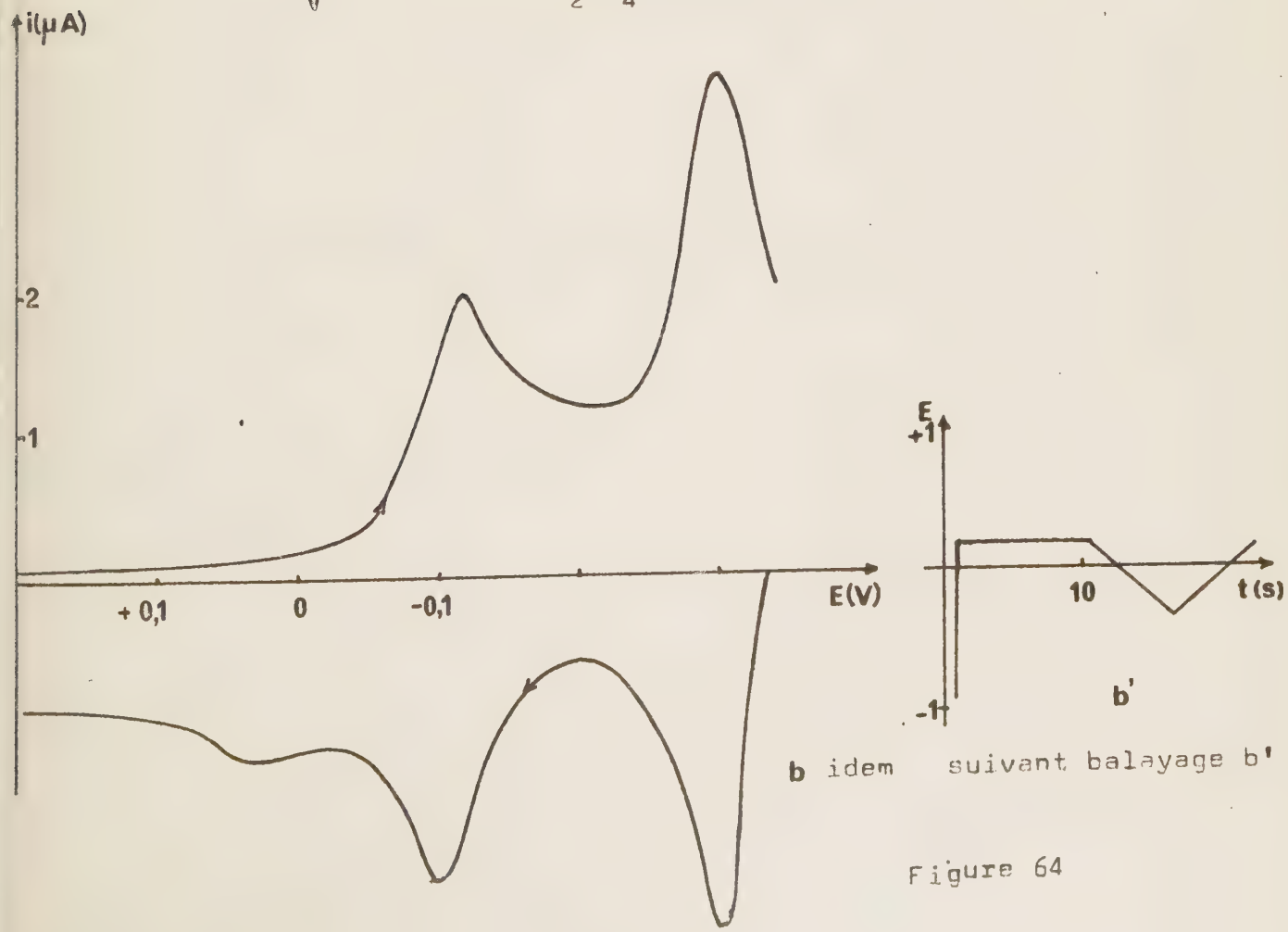


b balayage linéaire sur la vague d'oxydation de $X_{XII"}$ en $X_{VI'}$ suivant E - t

Figure 63



a Polarogramme oscillographique de X_{XXIV}, dans H_2SO_4 2,5 M suivant E - t



b idem suivant balayage b'

Figure 64

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI
Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE
Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 329-25-25 - 329-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . . DOCTORAT ES SCIENCES . . . . . .

THESE DE : . . . . SCIENCES PHYSIQUES . . . . . .

NOM : . Monsieur . BOYER . . . . . .

Prénoms : . Michel . . . . . .

né le . 27 avril . 1941 . à . . PARIS 14ème . . . . . Dépt : Seine

1ère THESE : . "Contribution à l'étude des isopolytungstates et de . . leurs produits de réduction." . . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : . . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

PRESIDENT : M. SOUCHAY

EXAMINATEURS : M. CHARLOT
M. GALLAIS
M. VIOVY

Vu et Approuvé

PARIS, le . 26 . octobre . 1972

Le Président

de l'Université de PARIS VI

Sc. 3e c. 72-09